



FACULTAD DE  
CIENCIAS  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

Facultad de Ciencias  
Departamento de Química Orgánica  
European PhD in Chemistry Science

---

DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS BASADOS EN SALES  
LAMINARES DE FOSFATO DE ZIRCONIO

PHOTOVOLTAIC DEVICES BASED IN LAMINAR SALTS OF  
ZIRCONIUM PHOSPHATES

---

MARÍA DE VICTORIA RODRÍGUEZ

Madrid, Marzo de 2013



Esta Tesis Doctoral se ha llevado a cabo en el Departamento de Química Orgánica de la Universidad Autónoma de Madrid, bajo la dirección y supervisión del Profesor Ernesto Brunet Romero, a quien deseo agradecer su apoyo continuo.

La financiación de esta Tesis está enmarcada en los convenios realizados con la empresa ERCROS S.A., del que cabe destacar la Cátedra de Patrocinio UAM-ERCROS instaurada recientemente. Agradecemos muy sinceramente la generosidad mostrada por esta entidad privada.

A este respecto creemos necesario señalar que nuestro grupo de investigación ha dejado de recibir fondos públicos, lo que se produjo por última vez con el proyecto MAT2006-0570.





Preámbulo.....	3
Introducción.....	5
1. Energía solar: Energía mundial.....	5
2. Células solares .....	9
2.1. Evolución y tipos de celdas solares.....	11
2.2. Celdas solares sensibilizadas con colorante.....	12
2.3. Colorantes utilizados en las DSSC.....	15
2.4. Separación de cargas en el interior de materiales laminares.....	18
2.4.1. Procesos de transferencia electrónica fotoinducida.....	18
2.4.2. Complejos de Rutenio (II), viológenos y diadas.....	20
2.4.3. Antecedentes inmediatos.....	22
2.5. Caracterización de células solares.....	28
3. Activación de reacciones mediante métodos no convencionales.....	29
4. Materiales con aplicaciones energéticas.....	34
4.1. Proceso en la ruptura fotoquímica del agua.....	37
5. Materiales para aplicación en células solares sensibilizadas por colorantes.....	40
5.1. Sólidos laminares .....	40
5.1.1. Estructura de los Fosfatos de Zirconio.....	41
5.1.1.1. -Fosfato dihidrogenofosfato de zirconio dihidratado. $\gamma$ - $\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $\gamma$ -ZrP).....	42
5.1.1.2. -Hidrogenofosfato de Zirconio monohidratado. $\alpha$ - $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $\alpha$ - ZrP). 45	45
5.1.1.3. Clorofosfato dimetilsulfóxido de zirconio. $\lambda$ - $\text{Zr}(\text{PO}_4)\text{Cl}(\text{DMSO})$ ( $\lambda$ - ZrP). 46	46
5.1.2. Reactividad de los fosfatos de Zirconio .....	49
5.1.2.1. Reacciones de intercalación .....	49
5.1.2.2. Reacciones de intercambio.....	52

---

5.2.	Otros sólidos laminares: Fosfato de Niobio (NbP) .....	59
6.	Conductividad de la fase gamma y sus derivados. ....	63
6.1.	Semiconductores y electrones de valencia .....	64
6.2.	Medida óptica de la energía interbandas .....	67
7.	Caracterización de los materiales. Técnicas de análisis .....	69
7.1.	Difracción de Rayos X de policristal .....	69
7.2.	Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido .....	72
7.3.	Análisis elemental .....	76
7.4.	Modelización molecular .....	77
7.5.	Fluorescencia de rayos X de reflexión total .....	78
7.6.	Microscopía electrónica de barrido SEM (Scanning Electron Microscope) .....	80
7.7.	Análisis térmico: TGA y DSC .....	82
Objetivos .....		85
Resultados y Discusión .....		89
1.	PREPARACIÓN DE LOS SENSIBILIZADORES ORGÁNICOS .....	89
1.1.	Síntesis de los viológenos P, M y DM .....	92
1.2.	Síntesis de diadas y triadas .....	94
1.2.1.	$\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{C}_n\text{V})$ .....	94
1.2.2.	$\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{C}_n\text{V})_2$ .....	101
1.2.3.	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]_2\text{V}$ .....	105
1.2.4.	$\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}_2$ .....	107
1.2.5.	$\text{RuTpy}$ .....	109

2. SÍNTESIS DEL FOSFATO DE ZIRCONIO EN FASE GAMMA: $\gamma$ -ZrP Y SUS DERIVADOS (UTILIZACIÓN DE MICROONDAS) .....	121
2.1. Preparación de fase $\gamma$ -ZrP en el microondas .....	124
2.2. Intercalación de alquilaminas en fases ZrP .....	129
2.2.1. Intercalación de aminas en fase $\gamma$ -ZrP .....	129
2.2.1.1. Escalado de la intercalación de alquilaminas en $\gamma$ -ZrP utilizando microondas. 138	
2.2.2. Intercalación de alquilaminas en fase $\alpha$ -ZrP utilizando Microondas.....	141
3. PREPARACIÓN DE MATERIALES .....	143
3.1. Intercalación simple de $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ y viológenos P, D y MD .....	143
3.2. Intercalación de diadas $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{CnV}$ .....	147
3.3. Intercalación de la triadas $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{CnV})_2$ .....	152
3.4. Intercalación de la triadas $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]_2\text{V}$ .....	153
3.5. Intercambio topotáctico de los complejos $\text{Ru}(\text{tpyP})_2$ y $\text{Ru}(\text{tpyP})(\text{NCS})_3$ .....	154
4. MATERIALES DOPADOS .....	157
4.1. Dopaje de la fase $\gamma$ -ZrP .....	157
4.1.1. Materiales dopados con itrio .....	158
4.1.2. Materiales dopados con niobio .....	162
4.2. Intercalación de la diada $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{C}_4\text{V})$ en los materiales dopados.....	172
5. PREPARACIÓN Y MEDIDA DE LOS DISPOSITIVOS SOLARES .....	181
5.1. Operaciones preliminares al montaje de celdas .....	181
5.2. Montaje de celdas .....	185
5.3. Caracterización de las celdas .....	187
5.3.1. Materiales con $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ y viológenos P, D y MD .....	190

5.3.2.	Materiales con diadas $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{C}_n\text{V}$ .....	194
5.3.3.	Proceso fotoquímico.....	199
5.4.	Fotólisis del agua .....	205
5.4.1.	Desarrollo experimental del proceso de fotólisis del agua.....	207
6.	ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LA FASE $\gamma$ -ZrP .....	222
6.1.	Medidas de la energía interbandas mediante métodos ópticos.....	222
Conclusiones.....		227
Parte experimental .....		231

## Preámbulo

El objetivo general de esta Tesis Doctoral es el diseño químico de materiales activos basados en sales laminares de fosfato de zirconio, para la conversión de la energía lumínica en energía química, por medio de la construcción de células solares y de dispositivos para la ruptura fotoquímica del agua.

La idea de utilizar la energía solar es muy antigua. Desde hace miles de años se ha intentado sacar partido de ella, pero los escasos medios de que disponía el hombre le impidieron usarla de forma efectiva durante mucho tiempo. Aun así, cuenta una leyenda que en el siglo III a.C., Arquímedes utilizó espejos solares para incendiar la flota romana enemiga que sitiaba la ciudad de Siracusa. Aunque no ha quedado demostrada totalmente la veracidad de esta historia se tiene constancia de una primera toma de contacto con la energía solar.

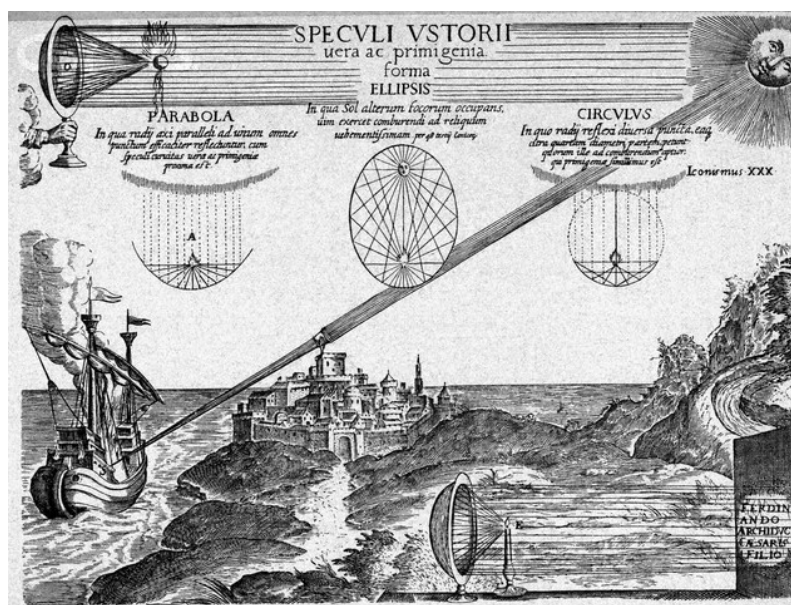


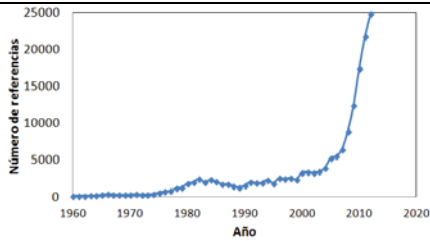
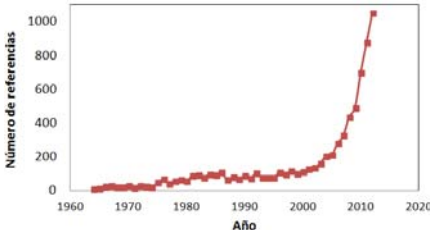
Figura 1. Grabado de la defensa de Siracusa por Athanasius Kircher, s.XVII.

Pero es a partir del siglo XVIII y principalmente en la actualidad cuando se ha producido un mayor interés por la esta forma de energía y por imitar numerosos procesos naturales tales como la fotosíntesis de las plantas. De hecho, el secreto de una energía limpia, barata e inagotable podría, a priori, encontrarse en ellas.

Por ello desde hace años y en todo el mundo, numerosos científicos están tratando de reproducir a nivel de laboratorio este curioso proceso. Si se consigue, podría servir para generalizar un sistema energético ecológico basado en la energía solar y en el hidrógeno, capaz incluso de combatir los efectos del calentamiento global al reducir el dióxido de carbono de la atmósfera.

La búsqueda en SciFinder® de los términos indicados en la Tabla 1 ha producido los resultados indicados a fecha de enero de 2013.

**Tabla 1 Breve estudio bibliométrico de los términos indicados utilizando SciFinder®.**

Término	Número de citas (-2012)	Número de autores (2008)	Año 1ª referencia	Progresión
Photovoltaic / solar cells	>174.000 (2) <sup>a</sup>	20.354	1897	
Water splitting	>7.300 (1) <sup>a</sup>	1.332	1964	

<sup>a</sup> Número de referencias refinando la búsqueda cruzando con el término “zirconium phosphate” hasta el año 2008.

Esta tesis doctoral se comenzó aproximadamente en 2008. A esa fecha, la búsqueda de antecedentes dio como resultado nada menos que unas 100.000 y

>4.000 referencias para los términos de la Tabla 1, respectivamente. El número de autores involucrados en esos temas era ciertamente elevado (Tabla 1). Por otra parte, la progresión de los últimos años permitía augurar que se iba a producir un elevadísimo número de citas durante la realización de la tesis, como así ha sido (>70.000 y >3.000 nuevas referencias en los dos campos estudiados bibliométricamente). Por tanto éramos conscientes de la osadía y del desafío que suponía la realización de una Tesis Doctoral en el campo de las células solares y de la ruptura fotoquímica del agua. Sin embargo, nos animaba el hecho de que el número de referencias accesibles en las que se usaba la sal inorgánica laminar fosfato de zirconio eran prácticamente inexistentes (Tabla 1), siendo la mayoría de ellas de nuestro propio grupo de investigación.<sup>1,2</sup>

---

<sup>1</sup> **“Photovoltaic/Solar cells”, hasta 2008:** a) Brunet, E., Alonso, M., Quintana, M. C., Atienzar, P., Juanes, O., Rodríguez-Ubis, J. C., García, H. “Laser Flash-Photolysis Study of Organic-Inorganic Materials Derived from Zirconium Phosphates/Phosphonates of Ru(bpy)<sub>3</sub> and C60 as Electron Donor-Acceptor Pairs”, *Journal of Physical Chemistry C* (2008), 112(15), 5699-5702; b) Wang, N., Lin, H., Li, J., Li, X., “Improved quasi-solid dye-sensitized solar cells by composite ionic liquid electrolyte including layered  $\alpha$ -zirconium phosphate” *Applied Physics Letters* (2006), 89(19), 194104/1-194104/3.

**“Photovoltaic/Solar cells”, de 2009 á 2012:** c) Teruel, L., Alonso, M., Quintana, M. C., Salvador, A., Juanes, O., Rodríguez-Ubis, J. C., Brunet, E., García, H. “Photovoltaic activity of layered zirconium phosphates containing covalently grafted ruthenium tris(bipyridyl) and diquat phosphonates as electron donor/acceptor sites”, *Physical Chemistry Chemical Physics* (2009), 11(16), 2922-2927; d) Hart, L., Wang, N., He, H. C., Kong, D. T., Chen, H. J., “Improved gel electrolyte by layered  $\alpha$ -zirconium phosphate for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells”, *Materials Science Forum* (2011), 685(Energy, Environment and Biological Materials), 71-75; e) Atienzar, P., de Victoria-Rodríguez, M., Juanes, O., Rodríguez-Ubis, J. C., Brunet, E., García, H., “Layered  $\gamma$ -zirconium phosphate as novel semiconductor for dye sensitized solar cells: Improvement of photovoltaic efficiency by intercalation of a ruthenium complex-viologen dyad”, *Energy & Environmental Science* (2011), 4(11), 4718-4726.

<sup>2</sup> **“Water splitting”, hasta 2008:** Vliers, D. P., Schoonheydt, R. A., De Schrijver, F. C. “Synthesis and luminescence of Ru(bpy)<sub>3</sub>-zirconium phosphates”, *Materials Science Monographs* (1985), 28A(React. Solids, Pt. A), 493-4.

**“Water splitting”, de 2009 á 2012:** Parida, K. M., Biswal, N., Das, D. P., Martha, S. “Visible light response photocatalytic water splitting over CdS-pillared zirconium-titanium phosphate (ZTP)”, *International Journal of Hydrogen Energy* (2010), 35(11), 5262-5269; Parida, K., Das, D.P., “A novel CdS-ZnS pillared zirconium -titanium phosphate catalyst and a process for the preparation thereof”, *Indian Pat. Appl.* (2011), IN 2009DE02377 A 20110520; Das, D.P.,

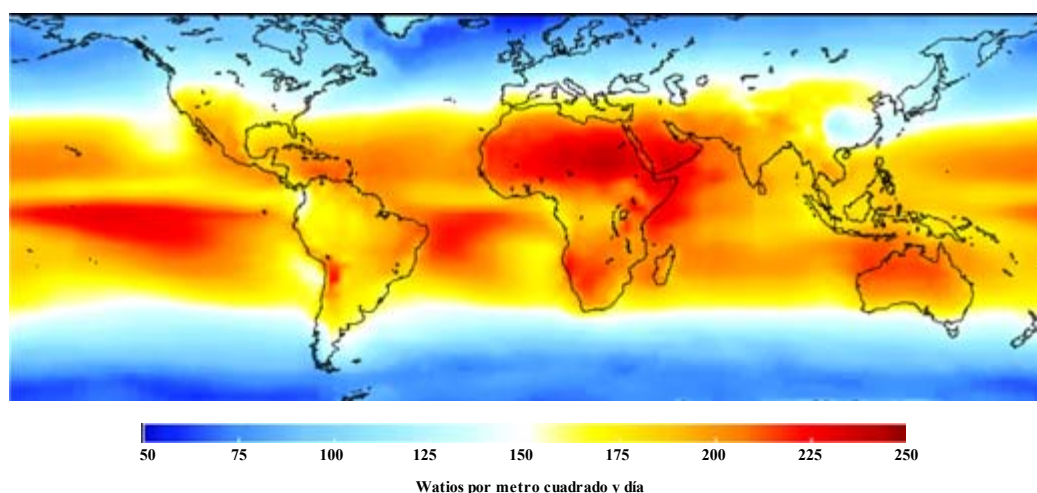
Éramos conscientes de que la no utilización del fosfato de zirconio en la bibliografía podría deberse a la falta de propiedades adecuadas de esta sal para ser empleada como material base en el diseño químico de células solares. A pesar de ello decidimos probar. El resultado ha sido muy satisfactorio porque los primeros hallazgos se han logrado publicar en la revista *Energy & Environmental Science*<sup>1e</sup> de un índice de impacto próximo a 10.



## 1. Energía solar: Energía mundial.

La energía solar es una de las más importantes de las fuentes de energía renovables o energías verdes. El sol es el origen de la mayoría de las fuentes de energía de la tierra. Salvo la geotérmica y la energía nuclear, las demás formas de energía de que disponemos proceden de forma directa o indirecta del sol. Éste proporciona a la tierra cada hora la energía suficiente que consume toda la humanidad en un año.<sup>3</sup> De hecho, la energía solar absorbida por la tierra cada año equivale a veinte veces la energía almacenada en todas las reservas de combustibles fósiles mundiales.

De toda la cantidad de energía que alcanza la superficie terrestre procedente del sol solamente un 5% corresponde a radiaciones ultravioleta.



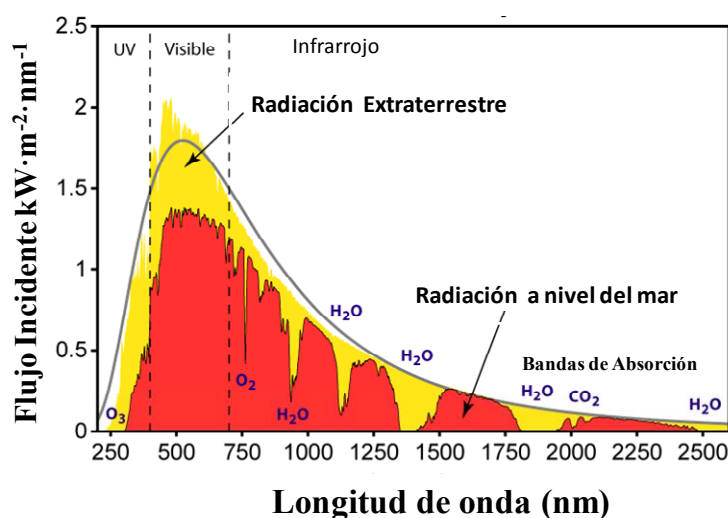
*Figura 2. Promedio de la radiación solar mundial.*

Se estima que tan sólo el 1% de esta energía sería suficiente para satisfacer la demanda energética mundial. Esto significa que si se cubriese un 0.1% de la

---

<sup>3</sup> O. Morton, "Solar energy: A new day dawning?: Silicon Valley Sunrise", *Nature*, **2006**, 443, 19-22.

superficie terrestre con células solares cuya eficiencia fuese del 10% aproximadamente, se podrían cubrir estas necesidades energéticas mundiales.<sup>4</sup>



**Figura 3. Espectro de la radiación solar.**

La fotosíntesis es un proceso clave para la vida en la Tierra. Básicamente consiste en convertir energía lumínica en energía química gracias a pigmentos fotosintéticos. La fotosíntesis se divide en dos fases, una fase lumínica en la que se aprovecha la energía solar para generar poder reductor (NADPH) y energía metabólica (ATP); y una fase oscura que utiliza ese NADPH y ATP para asimilar los bioelementos esenciales (C, N, H y O) que se convertirán en materia orgánica. De esta forma la energía solar se almacena de forma transitoria en forma de moléculas que junto con el oxígeno liberado servirán posteriormente de alimento a los demás seres vivos del planeta.

En las plantas superiores el proceso fotosintético tiene lugar en los cloroplastos. Ahí se encuentran los pigmentos fotosintéticos, especialmente adaptados para la fotoconversión de la energía luminosa. Los pigmentos absorben

<sup>4</sup> M. Grätzel, "Photoelectrochemical cells" *Nature*, **2001**, 414,338.

la luz y la transfieren a los centros de reacción (clorofila, carotenoides y biliproteínas).

Los pigmentos fotosintéticos se agrupan en sistemas funcionales llamados fotosistemas. Cada uno de ellos consiste en unas 200 moléculas de clorofila y unas 50 de carotenoides. Del total de los pigmentos fotosintéticos, la mayor parte actúan captando luz que posteriormente transfieren a los centros de reacción de forma muy eficiente. Estos centros de reacción se componen de otros pigmentos que son los encargados de transformar la energía luminosa en energía química.

Por lo tanto, el proceso natural de la fotosíntesis consiste en una cascada de reacciones intra- e intermoleculares de transferencia electrónica y energética que convierten la luz en energía química. Este sistema requiere un delicado control de las distancias intermoleculares, orientaciones y entorno físico, así como constantes específicas del proceso de transferencia electrónica intramolecular. El proceso de la transferencia electrónica fotoinducida que ocurre en la fotosíntesis ha sido muy estudiado con el fin de poder construir un sistema artificial que imite este proceso natural.

El desarrollo de un sistema fotosintético artificial (Figura 4) implica la construcción de un verdadero sistema supramolecular que debe estar constituido principalmente por tres componentes:

- Un **sensibilizador**: molécula capaz de absorber la luz.
- Un **donador**: Sistema que interacciona con el sensibilizador y es capaz de ceder un electrón a una tercera especie.
- Un **aceptor**: molécula que recibe los electrones del sensibilizador.

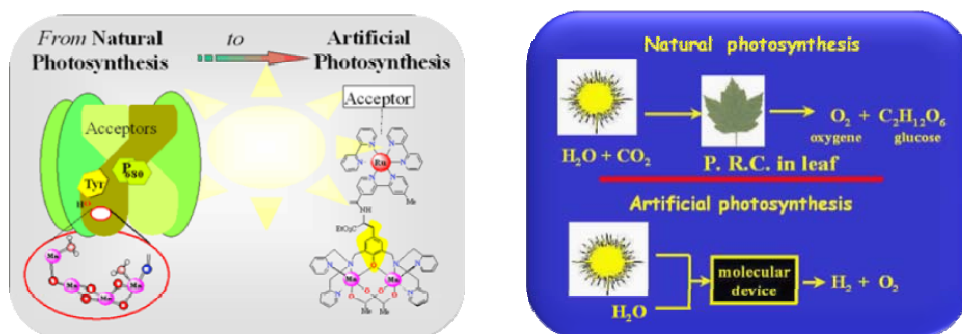


Figura 4. Fotosíntesis natural / Fotosíntesis artificial.

El proceso de la transferencia electrónica fotoinducida que ocurre en la fotosíntesis ha sido muy estudiado. Algunos de los sistemas estudiados están constituidos con porfirinas-quininias o porfirinas-fulerenos. Un ejemplo sería el uso de tirosina como dador de electrones, un complejo de rutenio como sensibilizador y metilviológenos o complejos de cobalto como aceptores electrónicos.<sup>5</sup>

Otra opción sería la síntesis de sistemas supramoleculares en los que el orden y el espacio de cada subunidad se controlan mediante enlaces covalentes (díadas o tríadas).<sup>6</sup> Las díadas y triadas sintetizadas como imitadores del sistema fotosintético deben cumplir varios requisitos:<sup>7</sup>

- Rápida generación de separación de cargas.
- Baja recombinación del par doblemente cargado.
- Alto rendimiento cuántico de la eficiencia del proceso.

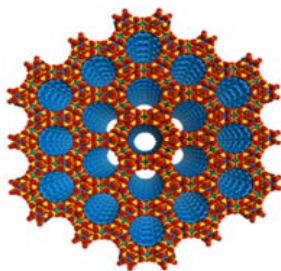
<sup>5</sup> Sun, L.; Hammarström, L.; Akermark, B.; Styring, S; "Towards artificial photosynthesis: ruthenium-manganese chemistry for energy production". *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, 30,36.

<sup>6</sup> Gust, D.; Moore, T.A.; Moore, A. L.; "Mimicking photosynthetic solar energy transduction". *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 40.

<sup>7</sup> Durrant, J.R.; Haque, S.A.; Palomares, E., "Towards optimization of electron transfer processes in dye sensitized solar cells" *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 1247.

Una segunda aproximación es la utilización de soportes supramoleculares (polímeros, dendrímeros, cristales sol-gel,<sup>8</sup> micelas, vesículas agregados, zeolitas,<sup>9</sup> compuestos laminares,<sup>10</sup> etc.)

## 2. Células solares



**Figura 5. Zeolita ITQ-33.**

Como se ha mencionado anteriormente, para la síntesis de materiales capaces de imitar los procesos fotosintéticos, se han utilizado numerosos soportes microporosos, mayoritariamente inorgánicos, que sean capaces de sustentarlos, como zeolitas (aluminosilicatos), aluminofosfatos, arcillas o grafitos,<sup>8,10</sup> en los que se han introducido moléculas orgánicas con distintas funcionalidades.

Estos materiales combinan el esqueleto consistente y poroso de los materiales inorgánicos con las diversas funciones que les confieren las moléculas orgánicas inmovilizadas en ellos.

Algunos de estos soportes han sido dopados también con complejos metálicos imitando el centro activo de los enzimas, otros con éteres corona para reconocimiento iónico e incluso se han llegado a introducir moléculas orgánicas para formar materiales porosos y poder utilizarlos como posibles almacenes de gases (entre los que podría estar el CO<sub>2</sub> o incluso el hidrógeno).

<sup>8</sup> Sasoon, R.E.; Gershuni, S.; Rabani, J.; "Photochemical generation and consequent stabilization of electron-transfer products on separate like-charged polyelectrolytes". *J.Phys. Chem.*, **1992**, 96, 4692.

<sup>9</sup> Borja, M.; Dutta, P.K., "Storage of light energy by photoelectron transfer across a sensitized zeolite-solution interface". *Nature*, **1993**, 362, 43.

<sup>10</sup> Ungashe, s.B.; Wilson, W.L.; Katz, H.E.; Séller, G.R.; Putuinski, T.M., "Synthesis, self-assembly and photophysical dynamics of stacked layers of porphyrin and viologen phosphonates". *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 8717-8719.

En el caso de las células solares, el reto supone el diseño de sistemas supramoleculares en los que cada componente del proceso de conversión de energía se incorpore ordenadamente en un mismo material. Esta separación de cargas fotoinducida es el primer paso del impresionante proceso de fotosíntesis en el que la energía luminosa se convierte en energía química gracias a los pigmentos fotosintéticos.

Las numerosas investigaciones en este campo han puesto de manifiesto que la separación de cargas depende de una organización molecular muy estricta de los componentes y de un control cinético en el que la velocidad de recuperación hasta el sistema inicial sea cuanto más lenta, mejor.

Sin embargo, mientras que las propiedades electrónicas de moléculas orgánicas e inorgánicas pueden ser cambiadas, los condicionamientos espaciales y la orientación relativa de estas moléculas (dadoras y aceptoras de electrones) son mucho más difíciles de controlar. Para afrontar este problema, un camino posible implica la utilización de sistemas heterogéneos en los que los dadores y aceptores se sustenten sobre una matriz sólida.<sup>11</sup> De esta forma se obtienen materiales que podrían proporcionar una organización de las moléculas orgánicas de forma que fuera posible controlar las velocidades de transferencia electrónica o incluso llegar a modificarlas.

Como matriz para la construcción de estos materiales se pueden utilizar soportes sólidos tales como los fosfatos inorgánicos, entre los que se encuentra el fosfato de zirconio, cuya estructura laminar puede albergar las moléculas orgánicas implicadas en la transferencia electrónica.

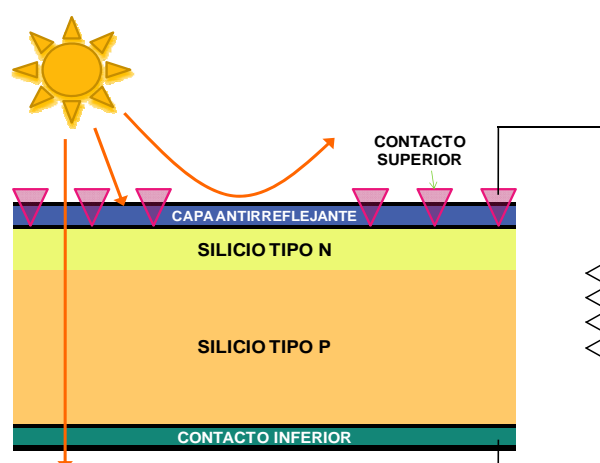
---

<sup>11</sup> N. Camaioni, G. Ridolfi, G. Casalbore-Miceli, G. Possamai, L. Garlaschelli, M. Maggini. "A stabilization effect of [60]fullerene in donor-acceptor organic solar cells" *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2003**, 76, 107–113.

## 2.1. Evolución y tipos de celdas solares

El inicio de las células solares se remonta a 1883 cuando el investigador norteamericano Charles Fritts construyó la primera celda solar basada en selenio con una capa de oro y cuya eficiencia era tan sólo del 1%. Más de setenta años después, en 1954, los laboratorios Bell descubrieron de manera fortuita que dopando con determinadas impurezas, ciertos semiconductores se volvían muy sensibles a la luz. Esto originó la creación de células solares tipo p-n con eficiencias de hasta el 6%. Desde ese momento la investigación en células solares ha sido continua y exponencial.

Hasta ahora las células solares más utilizadas y más eficientes han sido los dispositivos de silicio cristalino. Este tipo de dispositivos basan en la separación de cargas que se produce en la superficie entre el silicio dopado “p” y “n” al excitar fotoquímicamente al semiconductor con una longitud de onda más corta que su anchura de banda.



*Figura 6. Representación esquemática de una célula solar de silicio cristalino.*

Las principales ventajas del silicio cristalino son su abundancia y el gran conocimiento adquirido por la industria electrónica. Aunque la eficiencia y

durabilidad de estas celdas es elevada, habiéndose descrito valores cercanos al 25%,<sup>12</sup> el principal inconveniente es la dificultad de producción de silicio cristalino. Además estas células requieren un grosor determinado que hace que sea necesaria una gran pureza.<sup>13</sup> Esta elevada pureza y los laboriosos procesos de producción se traducen en un aumento del coste de producción de la celda. Además, la utilización y fabricación de dispositivos solares de silicio cristalino se ha llevado a cabo desde hace tantos años que todas las etapas de su fabricación están perfectamente optimizadas, por lo que no puede esperarse una gran reducción de costes en el proceso de fabricación.

Debido a su alto coste se ha producido un aumento en la investigación hacia otro tipo de células solares más baratas y más eficientes.

Una manera de aumentar la eficiencia de las celdas fotovoltaicas de semiconductor consiste en la sensibilización del óxido semiconductor con un colorante. Este tipo de celdas son las que se conocen como celdas solares sensibilizadas por colorante (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSC).

## **2.2. Celdas solares sensibilizadas con colorante.**

Las células solares sensibilizadas por colorantes fueron descritas por primera vez por Michael Grätzel en 1991, con eficiencias de hasta un 7.9%.<sup>14</sup> El funcionamiento de estas celdas se basa en la sensibilización del óxido semiconductor con un colorante.

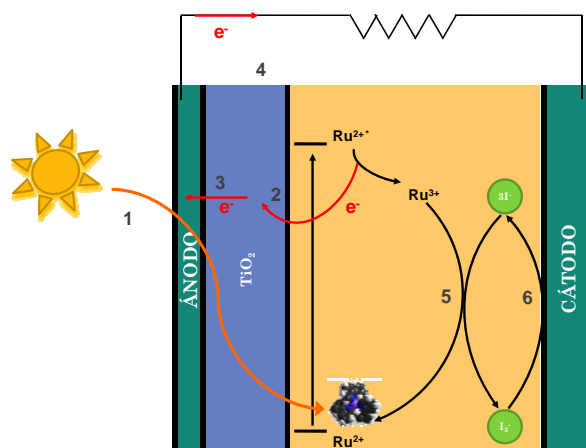
---

<sup>12</sup> D.H. Macdonald., A. Cuevas., M.J. Kerr., *et al* "Texturing industrial multicrystalline silicon solar cells" *Sol. Energy*, **2004**, 76, 277.

<sup>13</sup> Hofstetter J., Lelièvre J. F., del Cañizo C., Luque A., "Acceptable contamination levels in solar grade silicon: From feedstock to solar cell". *Mater. Sci. Eng., B*, **2009**, 159–160, 299–304

<sup>14</sup> B. O'Regan, M. Grätzel, "Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems" *Chem. Rev.* **1995**, 95, 49.





**Figura 7. Representación del funcionamiento de una célula solar sensibilizada por colorante.**

En este tipo de células la luz incide en el colorante que absorbe un fotón y pasa a un estado electrónico excitado. En el estado excitado, éste emite un electrón y si la energía de este estado electrónico excitado es superior a la de la banda de conducción del semiconductor el electrón puede migrar del colorante a dicha banda de conducción y alcanzar el ánodo de la celda fotovoltaica. El electrón viaja del ánodo al cátodo generando la corriente eléctrica.

El colorante se reoxida con el electrolito y éste a su vez se regenera con el contraelectrodo. Hasta ahora se conocen eficiencias de hasta el 11,4% empleando los colorantes adecuados.<sup>15,16</sup> Además se están llevando a cabo otro tipo de mejoras para conseguir un aumento de la eficiencia aún mayor, como el uso de sensibilizadores únicos o complejos que abarquen una zona más amplia del espectro,<sup>17-22</sup> incluyendo zonas del visible y del infrarrojo, utilizando electrolitos

<sup>15</sup> Han L., Islam A., Chen H., Malapaka C., Chiranjeevi B., Zhang S., Yang X. y Yanagida M. "High-efficiency dye-sensitized solar cell with a novel co-adsorbent" *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, 6057.

<sup>16</sup> Nazeeruddin M. K., Angelis F. D., Fantacci S., Selloni A., Viscardi G., Liska P., Ito S., Takeru B., Grätzel M., "Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers", *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16835.

<sup>17</sup> Gao S., Islam A., Numata Y. y Han L., "A  $\beta$ -Diketonato Ruthenium(II) Complex with High Molar Extinction Coefficient for Panchromatic Sensitization of Nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  Film" *Appl. Phys. Express*, **2010**, 3, 062301.

alternativos al  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  para aumentar el voltaje a circuito abierto y superar la barrera del IPCE inducida por la absorción de luz competitiva del triioduro.<sup>23-25</sup> También se están utilizando coadsorbentes para evitar la absorción competitiva y agregación entre colorantes que provoca la autodesexcitación de los estados excitados<sup>26-29</sup> y finalmente se están utilizando aditivos para reducir la recombinación de electrones en la película de  $\text{TiO}_2$ .<sup>30</sup>

<sup>18</sup> Islam A., Chowdhury F.A., Chiba Y., Komiya R., Fuke N., Ikedaand N. y Han L., “Ruthenium(II) tricarboxyterpyridyl complex with a fluorine-substituted  $\beta$ -diketonato ligand for highly efficient dye-sensitized solar cells” *Chem. Lett.*, **2005**, 34, 344-345.

<sup>19</sup> Ogura R.Y., Nakane S., Morooka M., Orihashi M., Suzuki Y. y Noda K., “High-performance dye-sensitized solar cell with a multiple dye system” *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, 94, 073308.

<sup>20</sup> J. Yum, E. Baranoff, S. M. Wenger, K. Nazeeruddin and M. Grätzel, “Panchromatic engineering for dye-sensitized solar cells” *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, 842-857.

<sup>21</sup> Li R., J. Liu J., Cai N., Zhang M. y Wang P., “Synchronously Reduced Surface States, Charge Recombination, and Light Absorption Length for High-Performance Organic Dye-Sensitized Solar Cells” *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114, 4461-4464.

<sup>22</sup> Hardin B. E., Sellinger A., Moehl T., Humphry-Baker R., Moser J.-E., Wang P., Zakeeruddin S. M., Grätzel M. y McGehee M.D., “Energy and Hole Transfer between Dyes Attached to Titania in Cosensitized Dye-Sensitized Solar Cells” *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 10662-10667.

<sup>23</sup> Wang M., Chamberland N., Breau L., Moser J., Humphry-Baker R., Marsa B., Zakeeruddin S. M. y Grätzel M., “An organic redox electrolyte to rival triiodide/iodide in dye-sensitized solar cells” *Nat. Chem.*, **2010**, 2, 385-389.

<sup>24</sup> Nusbaumer H., Moser J., Zakeeruddin S. M., Nazeeruddin M. K. y Grätzel M., “ $\text{Co}^{\text{II}}(\text{dbbip})_2^{2+}$  Complex Rivals Tri-iodide/Iodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Photovoltaic Cells” *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 10461-10465.

<sup>25</sup> Tiana H. y Sun L., “Iodine-free redox couples for dye-sensitized solar cells” *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 10592-10601.

<sup>26</sup> Kalyanasundaram K. y Grätzel M., “Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices” *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 177, 347-414.

<sup>27</sup> Ikeda M., Koide N., Han L., Sasahara A. y Onishi H., “Scanning Tunneling Microscopy Study of Black Dye and Deoxycholic Acid Adsorbed on a Rutile  $\text{TiO}_2(110)$ ” *Langmuir*, **2008**, 24(15), 8056-8060.

<sup>28</sup> He J., Benkő G., Korodi F., Polívka T., Lomoth R., Åkermark B., Sun L., Hagfeldt A. y Sundström V., “Modified Phthalocyanines for Efficient Near-IR Sensitization of Nanostructured  $\text{TiO}_2$  Electrode” *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 4922-4932.

<sup>29</sup> Morandeira A., López-Duarte I., O'Regan B., Martínez-Díaz M. V., Forneli A., Palomares E., Torres T. Durrant J. R., “Ru(II)-phthalocyanine sensitized solar cells: the influence of co-adsorbents upon interfacial electron transfer kinetics” *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 5016-5026.

<sup>30</sup> Wang H., Liu M., Zhang M., Wang P., Miura H., Chenga Y. y Bell J., “Kinetics of electron recombination of dye-sensitized solar cells based on  $\text{TiO}_2$  nanorod arrays sensitized with different dyes” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 17359-17366.

### 2.3. Colorantes utilizados en las DSSC.

El principal requisito necesario en el colorante utilizado en una célula solar es que su espectro de absorción coincida lo máximo posible con el espectro de la radiación solar que alcanza la superficie terrestre.

Los orbitales del colorante deben disponerse de manera adecuada para que se produzca una inyección eficiente; el LUMO debe coincidir con el borde de banda de la banda de conducción del semiconductor y el HOMO debe tener una energía suficientemente baja como para aceptar el electrón del electrolito.<sup>31</sup>

Otro requisito indispensable y necesario es que dicho colorante sea fotoestable y no descomponga. Algunos de los colorantes que cumplen estos requisitos y que han sido muy utilizados hasta ahora son complejos metálicos de ftalocianinas,<sup>32</sup> porfirinas<sup>33</sup> y polipiridinas.<sup>34-39</sup>

<sup>31</sup> Gong J., Liang J., Sumathy K., "Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2012**, *16*, 5848–5860.

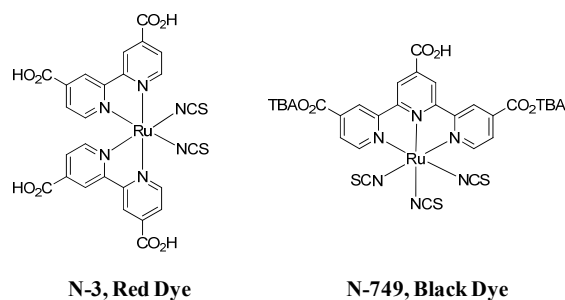
<sup>32</sup> a) Ragoussi M.E., Cid J.J., Yum J.H., de la Torre G., Di Censo D., Grätzel M., Nazeeruddin M.K., Torres T. "Carboxyethynyl Anchoring Ligands: A Means to Improving the Efficiency of Phthalocyanine-Sensitized Solar Cells" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4375–4378. b) Diacon A., Fara L., Cincu C., Mitroi M. R., Zaharia C., Rusen E., Boscornea C., Rosu C., Comaneci D. "New materials for hybrid dye-sensitized solar cells" *Opt. Mater.* **2010**, *32*(12), 1583–1586.

<sup>33</sup> Allegrucci A., Lewcenko N.A., Mozer A.J., Dennany L., Wagner P., Officer D.L., Sunahara K., Moric S., Spiccia L., "Improved performance of porphyrin-based dye sensitised solar cells by phosphinic acid surface treatment" *Energy Environ. Sci.*, **2009**, *2*, 1069–1073.

<sup>34</sup> M. K. Nazeeruddin., A. Kay., I. Rodicio., R. Humpbry-Baker., E. Müller., P. Liska. N. Vlachopoulos., M. Grätzel, "Conversion of light to electricity by cis-X<sub>2</sub>bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, and SCN<sup>-</sup>) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes" *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 6382.

<sup>35</sup> P.Y. Reddy., L. Giribabu., C. Lyness., H. J. Snaith., C. Vijaykumar., M. Chandrasekharam., M. Lakshmikantham., J. H. Yum., K. Kalyanasundaram., M. Grätzel., M. K. Nazeeruddin, "Efficient sensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films by a near-IR-absorbing unsymmetrical zinc phthalocyanine" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 373–376.

<sup>36</sup> S. Eu., T. Katoh., T. Umeyama., Y. Mantano., H. Imahori, "Synthesis of sterically hindered phthalocyanines and their applications to dye-sensitized solar cells" *Dalton Trans.* **2008**, *40*, 5476–5483.



**Figura 8. Estructuras de dos de los colorantes que mejores resultados han dado en DSSC.**

Dependiendo del colorante utilizado es necesario emplear distintos electrolitos. La función del electrolito es regenerar el colorante transportando electrones desde el cátodo hasta el estado excitado del colorante. Para que esto ocurra es necesario que el potencial redox del colorante sea inferior al del par redox del electrolito. Además, para agilizar el transporte electrónico el medio debe ser líquido, lo menos viscoso posible y con altos coeficientes de difusión.

La presente tesis se centra en los colorantes de rutenio con polipiridinas. En estos casos, el electrolito más apropiado es el  $\text{I}^3/\text{I}^-$  y el semiconductor más utilizado es el óxido de Titanio debido a su alta estabilidad y disponibilidad y a su baja toxicidad.<sup>40</sup> Además es un material no susceptible de sufrir fotocorrosión y es muy estable frente a agentes químicos y electroquímicos.

En esta tesis doctoral el óxido de titanio será reemplazado por el fosfato de zirconio laminar, también de excepcional estabilidad, cuyas propiedades

<sup>37</sup> W. M. Campbell., K. W. Jolley., P. Wagner., K. Wagner., P. J. Walsh., K. C. Gordon., L. Schmidt-Mende., M. K. Nazeeruddin., Q. Wang., M. Grätzel., D. L. Officer, "Highly Efficient Porphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells" *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 11760.

<sup>38</sup> J. K. Park., H. R. Lee., J. Chen., H. Shinokubo., A. Osuka., D. Kim., "Photoelectrochemical Properties of Doubly  $\beta$ -Functionalized Porphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Nanocrystalline- $\text{TiO}_2$  Solar Cells" *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 16691-16699.

<sup>39</sup> Lenzmann F.O.; Kroon J.M.; "Recent Advances in Dye-Sensitized Solar Cells" *Advances in Optoelectronics*, **2007**, 1-10.

<sup>40</sup> M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells" *J. Photochem. Photobiol., C*, **2003**, *4*, 145-153.

semiconductoras se han determinado por primera vez por nuestro grupo de investigación.

Respecto al uso y elección del semiconductor, Grätzel realizó uno de los mayores progresos en el campo de las células solares; preparó capas micrométricas de óxido de titanio formadas por sinterización de nanopartículas de titanio.<sup>41,42</sup> De esta forma se obtenía una capa del semiconductor muy porosa que aumentaba notablemente el contacto entre el óxido de titanio y el electrolito y ampliaba la carga de colorante que la célula era capaz de soportar.

Además el proceso de sinterización puede aumentar la conductividad electrónica del óxido de titanio si se lleva a cabo a una temperatura controlada; Si las partículas de óxido de titanio se producen a temperatura ambiente, generalmente predomina el óxido de titanio en fase amorfa que tiene una actividad fotoquímica baja. Si se hace a temperaturas superiores a 500°C se produce la transformación de la fase anatasa del óxido de titanio en fase rutilo que es termodinámicamente más estable pero menos eficiente fotoquímicamente que la anatasa que es la fase fotoquímicamente más eficiente del óxido de titanio.<sup>43,44</sup>

En este aspecto las células solares preparadas con la fase gamma del fosfato de zirconio, evitarían este proceso de sinterización ya que la fase que se utiliza es ya fotoquímicamente activa.

---

<sup>41</sup> Barbé, C. J., Arendse F., Comte P., Jirousek M., M. Grätzel, "Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications" *J. Amer. Cer. Soc.*, **1997**, 80, 3157-3171.

<sup>42</sup> M. Grätzel, "Mesoporous oxide junctions and nanostructured solar cells", *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **1999**, 4, 314.

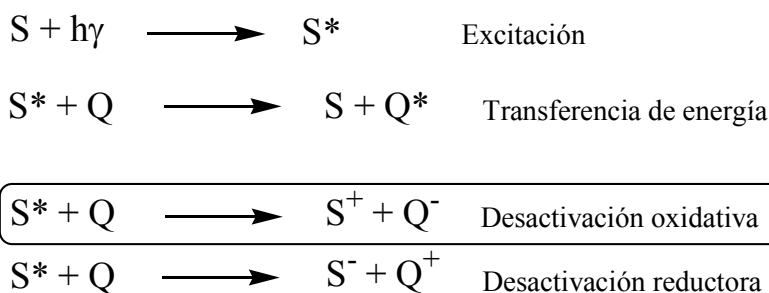
<sup>43</sup> Grätzel M., "Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells" *J. Photochem. Photobiol., A*, **2004**, 164, 3.

<sup>44</sup> X. Tang., J. Qian., Z. Wang., H. Wang., Q. Feng., G. Liu., "Comparison of low crystallinity TiO<sub>2</sub> film with nanocrystalline anatase film for dye-sensitized solar cells" *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 330, 386-391.

## 2.4. Separación de cargas en el interior de materiales laminares

### 2.4.1. Procesos de transferencia electrónica fotoinducida

En los procesos de transferencia electrónica fotoinducida, el primer paso consiste en la exposición de un fotosensibilizador (**S**) a una determinada longitud de onda lumínica. Este fotosensibilizador en su estado fundamental, absorbe luz y pasa a un estado excitado (**S\***). Si en el medio encuentra un desactivador (**Q**) éste puede provocar la relajación del estado excitado de **S** mediante la transferencia de energía o por desactivación (*quenching*) ya sea oxidativa o reductora.



La eficiencia de la desexcitación del par **S\*-Q** puede determinarse mediante métodos espectroscópicos de régimen permanente (“steady-state”) o por fotólisis de destello (flash-photolysis). En este trabajo se han realizado medidas de fotólisis de destello en algunos materiales. En esta técnica se utilizan pulsos de láser para iluminar la muestra y con ayuda de un fotomultiplicador y un digitalizador se mide la intensidad de emisión en función del tiempo. Ajustando la gráfica de la extinción de la emisión con un modelo exponencial puede calcularse la constante de velocidad del estado excitado ( $k_{\text{obs}}$ ). Esta constante es la suma de la constante sin desactivador ( $k_0$ ) y con él ( $k_q[\text{Q}]$ ). De manera que por extrapolación se puede obtener  $k_q$ .

$$K_{\text{obs}} = k_o + k_q[Q]$$

*Ecuación 1.*

La desaparición de uno de los reactivos que intervienen en el proceso, o la formación de productos intermedios pueden detectarse, en función del tiempo, mediante absorbancia transitoria (*“transient absorbance”*). Para utilizar esta técnica es necesario acoplar un analizador de luz adicional al láser y que las longitudes de onda de absorción de las especies sean lo suficientemente diferentes como para ser detectadas.

El proceso de la transferencia electrónica viene determinado por factores como la energía libre de la reacción ( $\Delta G^0$ ), el grado de reorganización del donador (D) y el aceptor (A) después de que la transferencia ocurra; la distancia entre ellos; la orientación relativa de los dipolos formados en el proceso; la viscosidad y las constantes dieléctricas de los disolventes empleados; la temperatura y las fuerzas iónicas entre otros.<sup>45</sup>

La ecuación de Marcus relaciona todos ellos, aunque de manera sencilla puede entenderse como una relación entre la velocidad de transferencia electrónica y la termodinámica del proceso.

$$K_{\text{TE}} = \kappa_{\text{el}} \nu_n \exp[(\lambda + \Delta G^0)^2/4\lambda RT]$$

*Ecuación 2.*

Donde,

$K_{\text{TE}}$  = constante de la transferencia electrónica

$\kappa_{\text{el}}$  = coeficiente de transmisión electrónica

$\nu_n$  = frecuencia de paso por el estado de transición

---

<sup>45</sup> Ver por ejemplo: a) Marcus, A., “The theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. I”. *J. Chem. Phys.*, **1956**, 24, 966. b) Marcus, A., “Electron Transfer Reactions in Chemistry: Theory and Experiment (Nobel Lecture)”. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 1111.

$\lambda$  = energía de reorganización

$\Delta G^o$  = diferencia de energía libre entre reactivos y productos en sus posiciones de equilibrio

$R$  = constante de los gases ideales

$T$  = temperatura

Cuando la diferencia de energía libre entre reactivos y productos aumenta, la constante de la velocidad de la transferencia también lo hace; Este aumento se produce hasta que alcanza un máximo donde se iguala a la energía de reorganización. En este punto se produce el retorno al estado inicial (reorganización de cargas) paralizándose el proceso de transferencia electrónica. Por ello, es preciso elegir un sistema de reactivos cuya velocidad de retorno sea lenta en comparación con la velocidad de generación del par doblemente cargado. Así, el tiempo de vida de la separación de cargas se hará largo y la eficacia cuántica del proceso elevada.

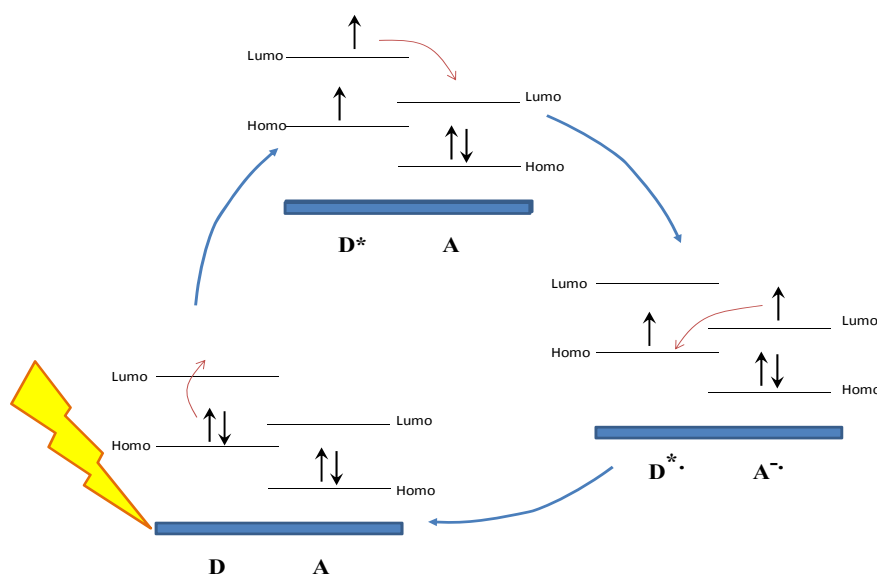
#### **2.4.2. Complejos de Rutenio (II), viológenos y diadas.**

En esta Tesis Doctoral, se propone la utilización de sistemas compuestos, formados por complejos de Rutenio (II) y viológenos, para la obtención de separación de cargas por acción de la luz solar. Estos sistemas son conocidos como diadas,

Los complejos de coordinación excitados pueden estar involucrados en procesos de transferencia energética y electrónica. De manera sencilla puede decirse que los procesos de transferencia electrónica fotoinducida implican la promoción de un electrón desde su orbital molecular ocupado más alto en energía (HOMO) en el estado fundamental hasta un orbital desocupado, de manera que la molécula excitada resultante sea altamente oxidante o reductora.



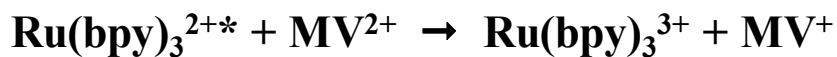
De esta forma, dependiendo de si la molécula que se excita es donadora o aceptora, habrá dos tipos de procesos de transferencia. En este trabajo nos centraremos en el complejo de rutenio como dador electrónico. La amplia química red-ox del estado excitado del ion  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$  le ha hecho ser un candidato idóneo para su utilización como fotosensibilizador en numerosos procesos artificiales.<sup>46</sup>



**Figura 9. Proceso de transferencia electrónica.**

El complejo  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  absorbe fuertemente en las regiones visible y ultravioleta, y da lugar rápidamente ( $< 10$  ps) a un estado excitado MLCT (“Metal to Ligand Charge Transfer”) con una eficiencia cuántica cercana a la unidad. El estado excitado MLCT\* tiene un marcado carácter triplete, su tiempo de vida es largo (0,6 ps en agua desoxigenada), da lugar a emisión de luz (615 nm) y presenta rendimiento cuántico de 0,04. Todas estas propiedades le hacen ser un candidato ideal en procesos de desactivación oxidativa, por ejemplo, con metilviológenos como la *N,N'*-dimetil-4,4'-bipiridina. La reacción que tiene lugar se representa en el Esquema 1.

<sup>46</sup> Kalyanasundaram, K., “Photophysics, photochemistry and solar energy conversion with tris(bipyridyl)ruthenium (II) and its analogs”. *Coord. Chem. Rev.*, **1982**, 46, 159.



*Esquema 1*

La incorporación de un espaciador unido covalentemente a las dos partes que intervienen en el proceso de transferencia electrónica fotoinducida permite controlar distancias y ángulos de enlace entre ambas. Este es el caso de las díadas, sintetizadas y estudiadas para producir estados de separación de carga de larga vida para su empleo en sistemas que imiten el proceso natural de la fotosíntesis.

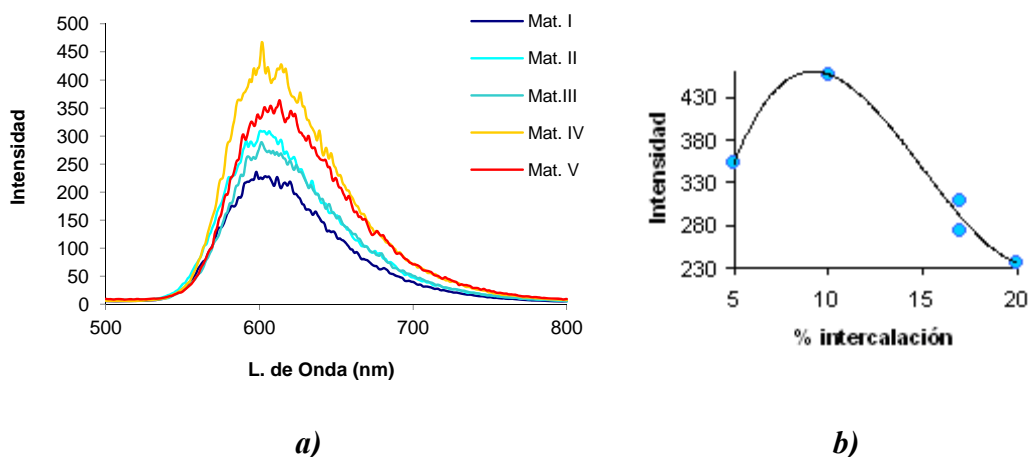
#### 2.4.3. Antecedentes inmediatos

El primer antecedente de este tipo de materiales es la intercalación de especies activas en las paredes de la matriz inorgánica pero en su fase alfa.<sup>47</sup> En nuestro grupo de investigación se han preparado materiales sólidos órgano inorgánicos basados en  $\gamma$ -ZrP con varias especies donadora y aceptora de electrones (más adelante se explica con detalle la estructura de las diversas fases del fosfato de zirconio).

En primer lugar, hablaremos de los materiales organo-inorgánicos con el complejo de rutenio  $\text{Ru(bpy)}_3$  intercalado. Hay que señalar que la intercalación en el espacio interlaminar puede controlarse mediante la variación de la cantidad de complejo añadido en la mezcla de reacción, obteniéndose materiales con distinto grado de ocupación. De estos materiales se llevó a cabo su estudio fotofísico y electroquímico y se comparó con el complejo de rutenio en disolución.

---

<sup>47</sup> a) C. V. Kumar, Z. J. Williams, R. S. Turner, "Supramolecular Assemblies of Metal Complexes: Light-Induced Electron Transfer in the Galleries of  $\alpha$ -Zirconium Phosphate" *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 5562. b) L. E. Depero, M. Zocchi, F. Parmigiani, A. La Ginestra, M. A. Massucci, "Diffraction and XPS studies of Cu complexes of intercalated compounds of  $\alpha$ -zirconium phosphate. I. Derivation of structural models from powder diffraction data" *Struct. Chem.* **1994**, 5, 15.



**Figura 10. a) Espectros de emisión de algunos materiales intercalados con  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  en distinta proporción y b) representación de la intensidad de emisión en función del porcentaje de intercalación.**

En la Figura 10a se observa que la posición del máximo de emisión no se ve afectado por la cantidad de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  intercalado, pero si lo hace la intensidad. La Figura 10b representa esta variación. Podría llevar a error la comparación de la intensidad de emisión de materiales con diferentes concentraciones de cromóforo porque el número de fotones absorbidos es distinto. Por ello, se estudió la variación de la intensidad de uno de los materiales cuando se mezclaba con la fase  $\gamma\text{-ZrP}$  nativa para “diluirlo” en estado sólido, observándose que dicha intensidad permanecía casi constante.

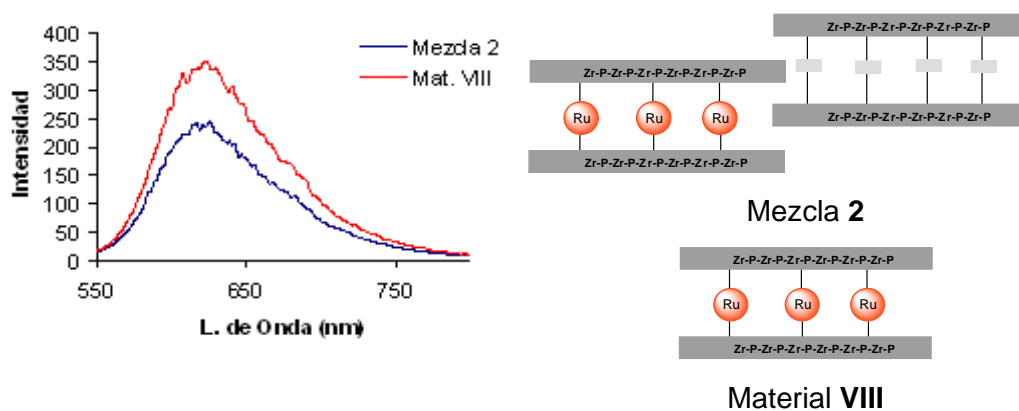
Este hecho evidenciaba que la matriz inorgánica es transparente y que la medida de la luminiscencia no proviene meramente de la superficie de las partículas, sino del material en todo su conjunto. Por ello podría afirmarse que la disminución en la intensidad observada en el conjunto de materiales como un fenómeno de auto-desexcitación provocada por la proximidad de dos o más moléculas de complejo.<sup>48</sup>

<sup>48</sup> a) G. Zou, K. Fang, P. He, W. Lu, “Self-quenching of a photo-excited ruthenium complex in component-controllable mixed Langmuir-Blodgett films” *Thin Solid Films* **2004**, 457, 365-371. b) J. A. Barron, S. Bernhard, P. L. Houston, H. D. Abruña, J. L. Ruglovsky, G. G. Malliaras, “Solid-State Organic Light

En el caso de los materiales preparados mediante reacciones de intercambio topotático del complejo de rutenio con uno o varios grupos fosfónicos se observó que la incorporación de complejo máxima era de un 10%. Al realizar las medidas electroquímicas y fotofísicas se observó que estos materiales no presentaban auto-desexcitación como ocurría en el caso anterior cuando el nivel de intercalación superaba ese 10%.

Como se ha mencionado anteriormente, también se prepararon y caracterizaron materiales aceptores de electrones basados en la fase  $\gamma$ -ZrP y con ellas se llevo a cabo un estudio de transferencia electrónica fotoinducida, de nuevo en estado sólido.

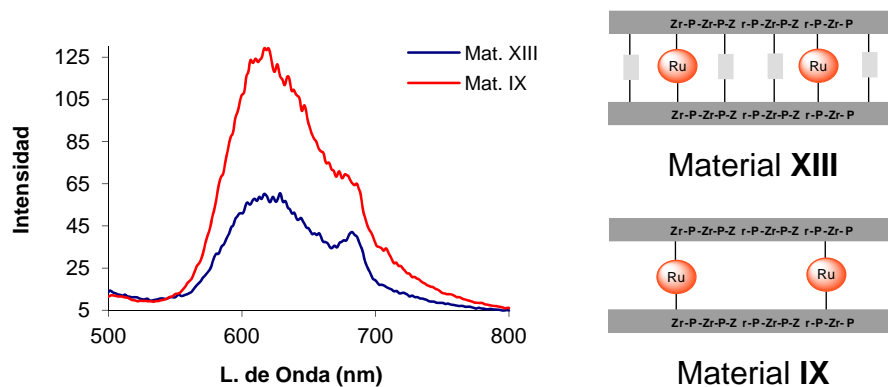
Se realizó construyendo muestras sólidas heterogéneas con niveles de intercambio parecidos para las especies donadora y aceptora. En un caso de intercambio alto, puede observarse como el espectro de emisión del material con el dador electrónico tiene mayor intensidad que el de la mezcla de materiales con la especie donadora y aceptora. Esta disminución podría explicarse como una transferencia electrónica fotoinducida desde el complejo de rutenio a la especie aceptora próxima.



**Figura 11. Espectros de emisión del material VIII, con el complejo  $Ru(bpy)_3$  y de la mezcla de materiales con especie dador y aceptora.**

Siguiendo en esta línea se prepararon también materiales que incorporaban la molécula dadora y la molécula aceptora de electrones. En un caso, ambos compuestos estaban unidos de forma covalente en la matriz inorgánica y en el otro, sólo el complejo de rutenio formaba enlaces covalentes mientras que el viológeno se introdujo mediante reacciones de intercalación.

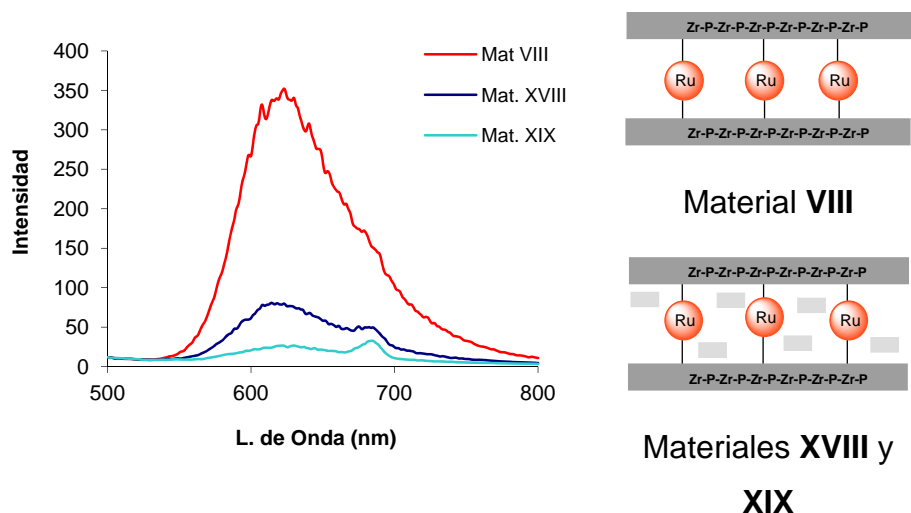
Se realizó el estudio fotofísico de los primeros materiales. Se compararon dos materiales con una proporción equiparable del complejo de Rutenio, pero uno de ellos tenía unido covalentemente sólo el dador de electrones y en el otro, tanto el complejo de rutenio como el viológeno formaban enlaces covalentes con la matriz  $\gamma$ -ZrP.



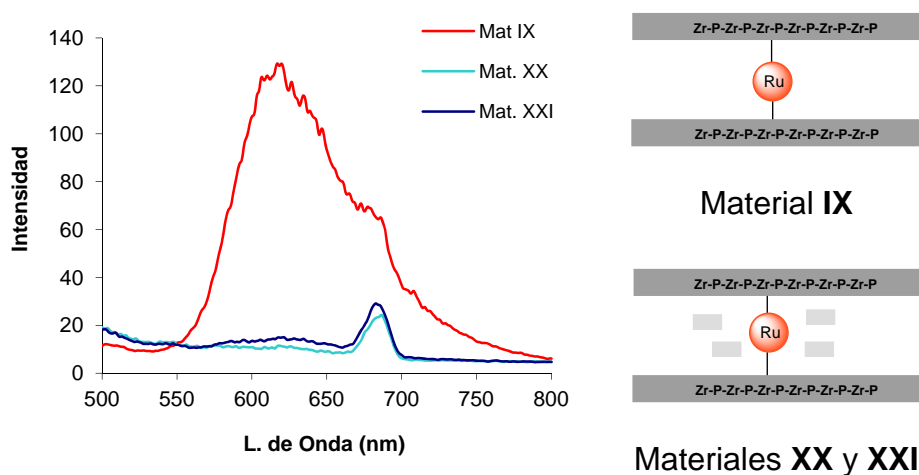
**Figura 12.** Espectros de emisión del material IX (que contiene sólo el complejo de rutenio) y XIII (que además incorpora aceptor electrónico). La banda a 687 nm corresponde al scattering ( $3/2$  de la longitud de onda de excitación).

Como la cantidad de dador electrónico es la misma en ambos casos la intensidad de emisión debería ser semejante pero puede observarse claramente cómo el material que incorpora el viológeno unido covalentemente (Material XIII) tiene una emisión hasta un 60% menor que la del otro. Esta reducción sólo puede atribuirse al viológeno.

Por otra parte se comparan estos materiales con los que están formados mediante un complejo de rutenio unido covalentemente y el viológeno intercalado entre las láminas.



**Figura 13.** Comparación de los espectros de emisión del material VIII y el mismo intercalado con diquat (XVIII) o paraquat (XIX). La banda a 687 nm corresponde al scattering ( $3/2$  de la longitud de onda de excitación).

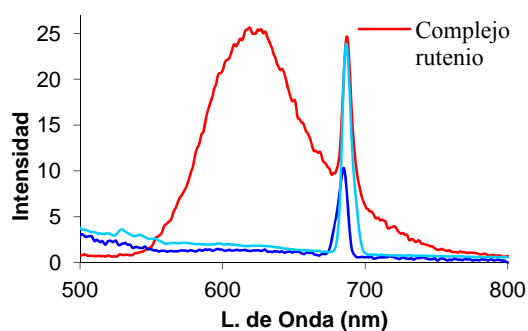


**Figura 14.** Comparación de los espectros de emisión del material IX y el mismo intercalado con diquat (XX) o paraquat (XXI). La banda a 687 nm corresponde al scattering ( $3/2$  de la longitud de onda de excitación).

De esta forma se observa que cuando el aceptor está simplemente intercalado, la extinción de la luminiscencia y en general la cesión electrónica fotoinducida es muy superior a cuando el aceptor electrón está único covalentemente a la matriz inorgánica.

Esto sugiere que las moléculas de aceptor, al estar intercaladas y unidas mediante fuerzas débiles a las láminas tienen mayor movilidad en el entorno del dador y pueden adoptar una mejor disposición para la cesión electrónica.

Como culminación de este trabajo anterior, se prepararon materiales con diadas formadas por complejos de rutenio y fulerenos unidos entre ellos de forma covalente. Se realizó el estudio fotofísico y electroquímico tanto de los materiales como de las diadas introducidas en ellos.



**Figura 15.** Espectros de emisión es sólido del complejo  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  (filtro del 1%), diada 2 y material XXXV.  $\lambda_{\text{exc}} 455 \text{ nm}$ . La banda intensa a 682 nm corresponde al scattering (3/2 de la longitud de onda de excitación).

En la gráfica se observa cómo el complejo de rutenio tiene una alta luminiscencia, mientras que la diada no exhibe nada. El material preparado con la diada presenta una luminiscencia similar a la del fullereno lo que significa que en este material también se produce la transferencia electrónica fotoinducida

## 2.5. Caracterización de células solares.

Para llevar a cabo la caracterización de las células solares se utiliza un equipo generador de luz que produce un espectro de emisión igual al espectro de la radiación solar que llega a la tierra. Las células suelen prepararse con una superficie de  $1 \text{ cm}^2$  aunque a veces se hacen más pequeñas y se corrigen los valores obtenidos.

Los parámetros que designan la eficiencia de las células solares son:

- *Voltaje Máximo (Voc)*: Es el voltaje de la celda a circuito abierto. Es relativamente independiente de la superficie de la celda solar y es una propiedad característica del material y del electrolito empleado.
- *Intensidad de corriente*: es directamente proporcional a la superficie de la celda.
- *Densidad de corriente máxima (Jsc)*: Es la densidad de corriente en cortocircuito y puede calcularse dividiendo la intensidad de corriente a cortocircuito entre la superficie.
- *“Fill Factor” o Factor de llenado (FF)*: Es la diferencia de la potencia real de la célula comparada con la potencia teórica que se debería obtener. La potencia teórica se obtiene multiplicando el voltaje máximo (Voc) por la intensidad de corriente máxima (Isc).

$$FF = \frac{V_M \cdot I_M}{V_{OC} \cdot I_{SC}}$$

*Ecuación 3. Factor de llenado.*

Además del voltaje máximo, la densidad de corriente máxima y el factor de llenado, es necesario realizar el espectro de fotocorriente del material para la total caracterización de la célula solar.



El espectro de fotocorriente se obtiene midiendo la intensidad de corriente generada por el material cuando se le irradia con distintas radiaciones monocromáticas; de esta forma puede observarse a qué longitud de onda es activa la célula solar.

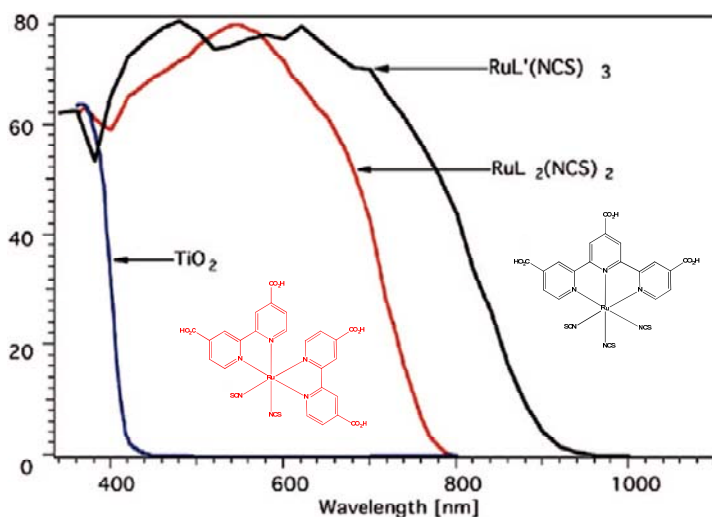


Figura 16. Espectro de fotocorriente de los complejos de rutenio "Red dye" de color rojo y "Black dye" de color negro.<sup>49</sup>

Como ya se ha mencionado anteriormente la situación ideal sería que el máximo del espectro de fotocorriente coincidiese con la longitud de onda en la que la radiación solar alcanza su máximo.

### 3. Activación de reacciones mediante métodos no convencionales.

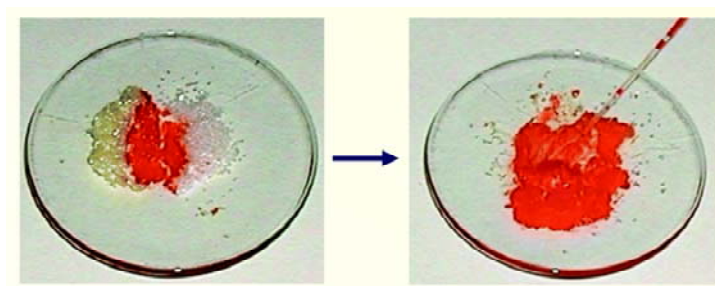
En la actualidad se están desarrollando numerosas técnicas de reacción basadas en métodos no convencionales. Éstos están encaminados a modernizar los procedimientos clásicos y hacerlos más limpios, seguros y fáciles de procesar, reduciendo tanto tiempos de reacción como residuos generados.

Dentro de estas nuevas técnicas se encuentra la sonoquímica, las reacciones sin disolvente y las reacciones en microondas, entre otras.

<sup>49</sup> Hagfeldt A.; Boschloo G.; Sun L.; Kloo L.; Pettersson H. "Dye-sensitized solar cells" *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595-6663.

La sonoquímica se basa en el efecto de las ondas ultrasónicas sobre las reacciones químicas. Puede llevarse a cabo con un simple baño ultrasónico, muy común y asequible y que abarca un amplio rango de aplicaciones. Por su propia naturaleza, la radiación ultrasónica puede considerarse una forma de energía limpia y de nula o baja toxicidad. En la última década, los mayores logros y aplicaciones se han centrado en los distintos aspectos de la síntesis orgánica<sup>50</sup> y organometálica, representando una verdadera innovación al simplificar y acelerar considerablemente los procedimientos experimentales.

Los métodos de síntesis sin disolvente son procesos no convencionales que han aumentado mucho su interés en los últimos años. Dependiendo a menudo de las modificaciones cristalinas y de interacciones a alta temperatura, se asocia principalmente con compuestos inorgánicos cristalinos donde las reacciones ocurren debido a mecanismos de desplazamiento iónico y deformaciones cristalinas.<sup>51</sup>



**Figura 17. Reacción sin disolvente entre o-vanillina y p-toluidina para dar la correspondiente azometina. La reacción es muy rápida y la conversión casi cuantitativa.**

<sup>50</sup>a) Gole V.L., Gogate P.R. "Intensification of synthesis of biodiesel from non-edible oil using sequential combination of microwave and ultrasound" *Fuel Process. Technol.*, **2013**, 106, 62–69. b) Dar B., Singh A., Sahu A., Patidar P., Chakraborty A., Sharma M., Baldev Singh B., "Catalyst and solvent-free, ultrasound promoted rapid protocol for the one-pot synthesis of  $\alpha$ -aminophosphonates at room temperature" *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 5497-5502. c) Banitaba S.H., Jaad Safari J., Khalili S.D., "Ultrasound promoted one-pot synthesis of 2-amino-4,8-dihydropyrano [3,2-b]pyran-3-carbonitrile scaffolds in aqueous media: A complementary 'green chemistry' tool to organic synthesis". *Ultrason. Sonochem.*, **2013**, 20, 401-407.

<sup>51</sup> Rothenberg G., Downie A.P., Raston C.L. "Understanding Solid/Solid Organic Reactions" *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8701-8708.

Aunque cada vez se está investigando más en encontrar disolventes alternativos menos contaminantes como el agua, los poliglicoles, los líquidos iónicos o los fluidos supercríticos, desde el punto de vista ecológico, el “mejor disolvente, es el que no se utiliza”.

Sorprendentemente numerosos tipos de reacciones orgánicas sin disolvente han sido publicados, pero lo realmente novedoso es el hecho de que muchos de estos resultados mostraron conversiones y rendimientos mucho más altos después de tiempos de reacción más cortos y a temperaturas mucho más suaves, incluso a temperatura ambiente.<sup>52</sup>

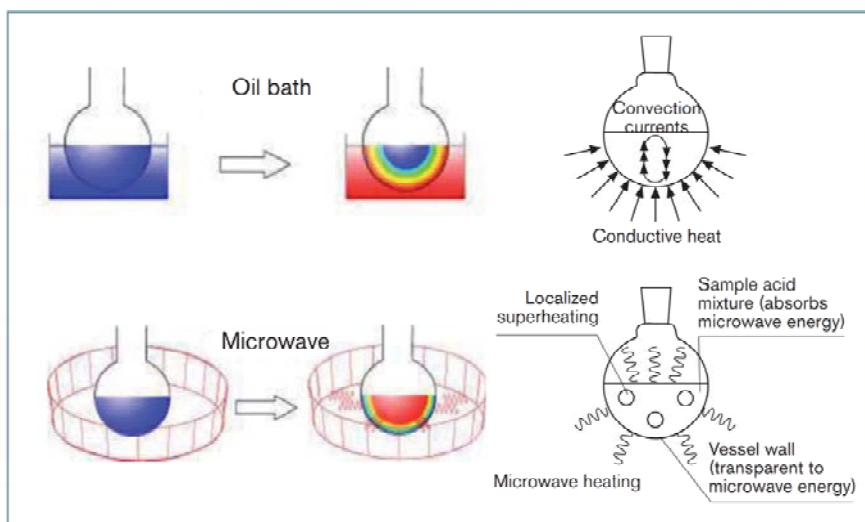
Pero una técnica realmente novedosa en el campo de los métodos no convencionales es la utilización del microondas, muy ampliamente utilizado en el ámbito de la síntesis orgánica. La diferencia entre los procesos de calefacción convencional o por microondas es que en el primero el calentamiento transcurre a través de las paredes del matraz, pasando por el disolvente para llegar a las sustancias, y en el segundo las moléculas adquieren la energía directamente en el interior del medio.<sup>53</sup>

La radiación de microondas no afecta a la energía de activación pero sí es capaz de proporcionar directamente a las moléculas, de forma más eficaz, la suficiente energía para superar esta barrera. Por ello estas reacciones suelen ser más rápidas y con mayores rendimientos que las reacciones convencionales.

---

<sup>52</sup> Toda, F. “Solid State organic chemistry: Efficient reactions, remarkable yields, and stereoselectivity” *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 480-486.

<sup>53</sup> Aradilla-Zapata D., Pujol R.O., Estrany-Coda F. “La química de la radiación de microondas” *Técnica Industrial*, Noviembre-Diciembre **2009**, 284.



**Figura 18. Diferencias entre el calentamiento convencional y mediante microondas.**

La principal ventaja del uso del microondas suele ser el ahorro de tiempo, pero no es la única, puesto que también supone un ahorro energético y económico debido a una reducción considerable del volumen de disolvente utilizado. Además generalmente las reacciones en microondas son muy selectivas por lo que se suele favorecer la formación de un único producto final, evitando posteriores procesos de purificación. Esto supone un gran ahorro de reactivos y disolventes empleados que además conlleva una reducción muy importante de residuos.

El microondas utilizado es un modelo Biotage initiator 2.5. A la hora de poner a punto una reacción en el microondas es necesario controlar varios parámetros, como la polaridad del disolvente, la temperatura o el tiempo de reacción.

Los disolventes interactúan de forma muy diferente con las microondas según su polaridad y propiedades iónicas. Aunque generalmente se utiliza el modo de absorción normal, si se usan disolventes muy polares, ácidos inorgánicos o líquidos iónicos se utiliza el modo de “absorción alta o muy alta”. Esto se debe a

que estos disolventes son muy sensibles a las microondas y de este modo se evita que la energía aplicada a la mezcla de reacción sea demasiado grande, consiguiendo un aumento de temperatura controlado. El nivel de absorción bajo, se utiliza con disolventes poco polares o con una absorción baja a las microondas, como en el caso del tolueno.

Entre los disolventes más utilizados con el microondas se encuentra el acetonitrilo, la DMF y los alcoholes. En general, los disolventes muy polares como del DMSO, Metanol, Etanol y DMF funcionan muy bien en la síntesis con microondas. Por otra parte, los disolventes apolares pueden calentarse de forma más eficiente si la mezcla de reacción contiene reactivos polares o iones. En el caso de utilizar estos disolventes las mejores condiciones se encuentran al aumentar la concentración.

El tiempo de reacción y la temperatura se relacionan mediante una tabla basada en la ecuación de Arrhenius construida teniendo en cuenta que un aumento de 10 grados en la temperatura de reacción aumenta al doble la velocidad de ésta. En esta tabla, cada cambio de color supone un cambio en las unidades (horas, minutos, segundos...)

En el caso concreto de la preparación de la fase  $\gamma$ -ZrP, las condiciones habituales de síntesis consiste en calentar a 100° durante tres días. Puede observarse cómo esas condiciones corresponden a 40 minutos a 180°C

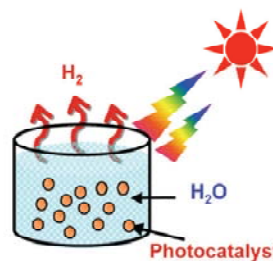
Como se ha mencionado anteriormente, el uso del microondas supone un ahorro tanto económico, como ecológico y por supuesto temporal. Aunque la cantidad de producto que puede prepararse es mucho menor, sería posible sintetizar la matriz inorgánica cada vez que se fuese a utilizar, lo que también derivaría en una reducción de residuos.

**Tabla 2 Predicción de tiempos y temperaturas en el microondas.**

Temp	Tiempos de reacción									
20	1	2	4	6	8	12	24	48	96	172
30	30	1	2	3	4	6	12	24	48	86
40	15	30	1	1.5	2	3	6	12	24	43
50	8	15	30	45	1	2	3	6	12	22
60	4	8	15	23	30	45	1.5	3	6	11
70	2	4	8	11	15	23	45	1.5	3	5
80	56	2	4	6	8	11	23	45	1.5	3
90	28	56	2	3	4	6	11	23	45	11
100	14	28	56	1.4	2	3	6	11	23	40
110	7	14	28	42	56	1.4	3	6	11	20
120	4	7	14	21	28	42	1.4	3	6	10
130	2	4	7	11	14	21	42	1.4	3	5
140	53	2	4	5	7	11	21	42	1.4	3
150	26	53	2	3	4	5	11	21	42	1
160	13	26	53	1	2	3	5	11	21	38
170	7	13	26	40	53	1	3	5	11	19
180	3	7	13	20	26	40	1	3	5	9
190	1.6	3	7	10	13	20	40	1	3	5
200	49	1.6	3	5	7	10	20	40	1	2
210	25	49	2	2	3	5	10	20	40	1
220	12	25	49	1	1.6	2	5	10	20	35
230	6	12	25	37	49	1	2	5	10	18
240	3	6	12	19	25	37	1	2	5	9
250	2	319	6	9	12	19	37	1	2	4

#### 4. Materiales con aplicaciones energéticas.

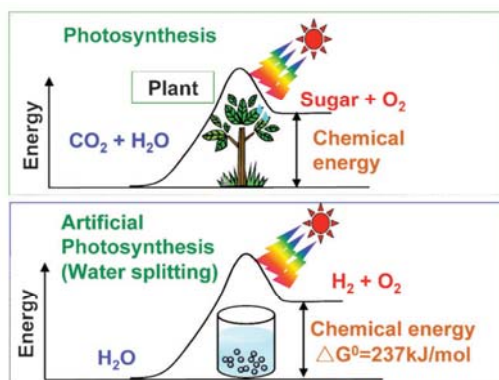
Con el fin de intentar solventar el agotamiento de los combustibles fósiles y los grandes problemas derivados de su combustión, la sociedad moderna se ha centrado en la búsqueda de nuevas formas de energía limpias, renovables, baratas, seguras y alternativas a estos combustibles fósiles y a la energía nuclear.



**Figura 19. Producción de H<sub>2</sub> a partir de agua utilizando un fotocatalizador en polvo.**

De hecho, el hidrógeno está recibiendo una gran atención como portador de energía de nueva generación. Por ello durante las tres últimas décadas se han estudiado los fotocatalizadores empleados en técnicas de “water splitting” o ruptura fotolítica del agua para generar hidrógeno a partir de la luz solar y agua.<sup>54,55</sup>

En general los procesos de fotólisis del agua consisten en la generación de hidrógeno y oxígeno gaseosos utilizando la luz solar y un semiconductor que actúa como fotocatalizador.<sup>56</sup> A priori es un proceso muy prometedor para la producción a gran escala y de forma limpia de hidrógeno gaseoso. Además estos procesos se asemejan a los procesos fotosintéticos al convertirse la energía lumínica en energía química.



**Figura 20. Fotosíntesis de plantas verdes y fotólisis del agua como fotosíntesis artificial.**

Hasta ahora se han llevado a cabo numerosos intentos para desarrollar fotocatalizadores que funcionen bajo la radiación visible para utilizar de forma eficiente la energía solar.

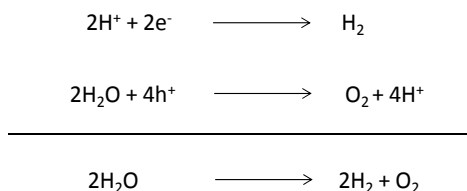
<sup>54</sup> Kudo A., Miseki Y. “Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting” *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 253-278.

<sup>55</sup> Navarro-Yerga R.M.; Fierro J.L.G.; “Water Splitting on Semiconductor Catalysts under Visible-Light Irradiation” *ChemSusChem* **2009**, 2(6), 471-485.

<sup>56</sup> Zhang H.; Chen G.; Bahnemann D.W.; “Photoelectrocatalytic materials for environmental applications” *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, (29), 5089-5121.

Los procesos de fotólisis del agua sobre una partícula de fotocatalizador pueden ser modificados por un cocatalizador adecuado que proporcione un sitio redox activo. De hecho, el desarrollo de materiales fotocatalíticos activos se ha basado en el desarrollo y mejora de fotocatalizadores y cocatalizadores.

La reacción de ruptura del agua es:

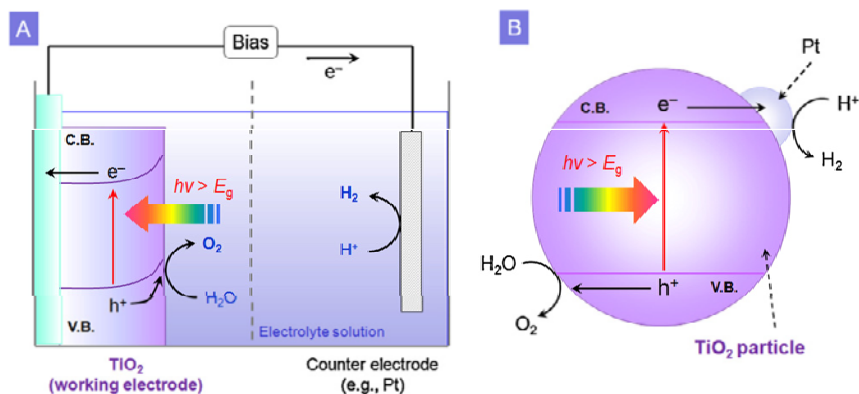


**Esquema 2. Semirreacción de reducción y oxidación del agua.**

Las primeras investigaciones en los procesos de fotólisis del agua se iniciaron en la década de 1960 utilizando cristales de óxido de titanio en forma de rutilo (conocido semiconductor tipo n) en el ánodo y platino en el cátodo y aplicando un voltaje externo.

Este proceso se conoce con el nombre de efecto Honda-Fujishima. Cuando el ánodo de  $\text{TiO}_2$  se iluminaba con una radiación energética mayor que el band gap del  $\text{TiO}_2$ , se generaban electrones y huecos en la banda de conducción y de valencia respectivamente. Al aplicar un potencial a través del circuito externo, estos electrones migran hasta alcanzar el electrodo de platino reduciendo los protones ( $\text{H}^+$ ) a hidrógeno ( $\text{H}_2$ ). Mientras, los huecos que quedan en la superficie del  $\text{TiO}_2$  oxidan al agua formando  $\text{O}_2$ .





**Figura 21. (A) Proceso de fotólisis del agua fotoelectroquímica (PEC) utilizando  $\text{TiO}_2$  como fotoánodo y (B) Modelo cortocircuito de una célula fotoelectroquímica.**

La idea es utilizar una radiación energética que sustituya al circuito eléctrico externo y que aporte una energía equivalente o superior a la del band-gap del semiconductor utilizado.

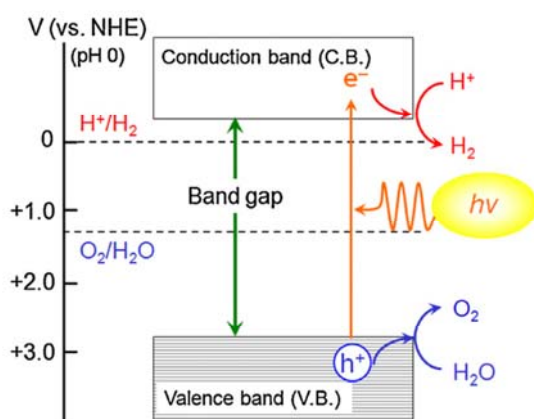
Aunque hasta el momento no se han encontrado materiales para llevar a cabo los procesos de fotólisis del agua de forma muy eficiente, se han ido descubriendo fotocatalizadores nuevos uno tras otro.

#### 4.1. Proceso en la ruptura fotoquímica del agua.

En el proceso, el primer paso consiste en que al irradiarse el fotocatalizador con una energía superior a la del Band Gap del semiconductor, los electrones de la banda de valencia se excitan y pasan a la de conducción dejando huecos en la primera.<sup>57</sup> Estos electrones y huecos generados causan reacciones de reducción y oxidación respectivamente. Para que el proceso se produzca totalmente la parte inferior de la banda de conducción debe ser más negativa que el potencial de reducción de  $\text{H}^+$  a  $\text{H}_2$  (0 v vs. NHE a pH 0), y la parte superior de

<sup>57</sup> Maeda K. "Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments" *J. Photochem. Photobiol., C*, **2011**, 12, 237-268.

la banda de valencia debe ser más positiva que la del potencial de oxidación del  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{O}_2$  (1.23V vs NHE).



**Figura 22. Principio de la técnica de fotólisis del agua.**<sup>58</sup>

Es decir, termodinámicamente hablando, la mínima energía requerida para conducir la reacción son 1.23eV que corresponde a una longitud de onda de aproximadamente 1000nm, en la región del infrarrojo cercano.

Además hay que tener cuidado con las reacciones de fotocorrosión de los cocatalizadores y cerciorarse de que el fotocatalizador lleva a cabo las dos reacciones de generación de hidrógeno y de oxígeno. Es por ello que el requisito del band gap es un requerimiento termodinámico pero no exclusivo.

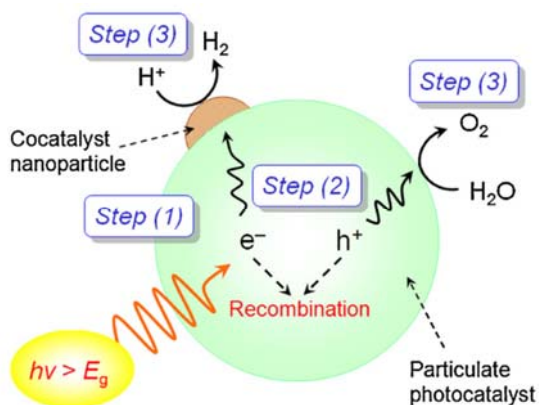
El segundo paso del proceso de fotólisis del agua consiste en la separación de cargas y la migración de los portadores de carga generados en el proceso. En este paso tienen especial importancia la estructura cristalina, la cristalinidad y el tamaño de partícula. Cuanto mayor es la cristalinidad del fotocatalizador, menor es la cantidad de defectos, que actúan como centros de recombinación de los electrones y huecos generados provocando una disminución de la actividad

<sup>58</sup> K.Maeda, K. Domen, "New Non-Oxide Photocatalysts Designed for Overall Water Splitting under Visible Light" *J.Phys. Chem.*, **2007**, *111*, 7851.

fotocatalítica. Por otra parte, cuanto menor es el tamaño de partícula, menor es la distancia que los electrones y huecos generados tienen que recorrer desde los sitios de reacción de la superficie lo que provoca un aumento en la recombinación y por tanto una disminución en la actividad fotocatalítica.

El tercer paso del proceso de ruptura fotoquímica del agua está relacionado con las reacciones químicas de la superficie del catalizador. Los aspectos importantes en este paso son las características superficiales, es decir, los sitios activos y la cantidad de éstos. Aunque los electrones y los huecos generados posean potenciales termodinámicamente suficientes para llevar a cabo la ruptura del agua, se recombinarán entre ellos a no ser que existan sitios activos en la superficie del catalizador donde se produzcan las reacciones redox. Usualmente se utilizan cocatalizadores como metales nobles (Pt, Rh) u óxidos de metales de transición (NiOx, RuO<sub>2</sub>) para introducir sitios activos que favorezcan la reacción de generación de H<sub>2</sub> sin asistencia catalítica.

Por otro lado se requieren sitios activos que alberguen los cuatro electrones generados en la oxidación del agua.



**Figura 23.** Proceso implicado en la ruptura fotocatalítica del agua en la superficie del catalizador.

Habitualmente se utilizan reactivos “mártir” para evaluar la actividad fotocatalítica en los procesos de fotólisis del agua. Cuando la reacción fotocatalítica se lleva a cabo en solución acuosa incluyendo un agente reductor (en nuestro caso metanol), es decir, un donador de electrones o aceptor de huecos, los huecos fotogenerados oxidan irreversiblemente al agente reductor en vez del agua, de forma que puede evaluarse la reacción de generación de hidrógeno mediante técnicas cromatográficas. Por otra parte, para seguir la reacción de generación de oxígeno pueden añadirse agentes oxidantes, como  $\text{Ag}^+$  o  $\text{Fe}^{3+}$ .

## **5. Materiales para aplicación en células solares sensibilizadas por colorantes.**

Los rendimientos máximos descritos hasta el momento para células solares sensibilizadas por colorante tan sólo alcanzan el 11% de eficiencia. Esta cifra relativamente baja respecto a las células solares de silicio cristalino permite un gran margen de optimización gracias a su investigación. En este contexto la presente tesis doctoral va encaminada a explorar nuevos materiales y sistemas fotovoltaicos diferentes a los que se emplean actualmente basados en la fase gamma del fosfato de zirconio.

### **5.1. Sólidos laminares**

La fase gamma del fosfato de zirconio conteniendo componentes orgánicos anclados de forma covalente o mediante fuerzas iónicas pueden ser útiles como materiales funcionales donde la respuesta frente a estímulos exteriores proviene del componente orgánico, mientras que el componente inorgánico proporciona una estructura rígida con una organización espacial.

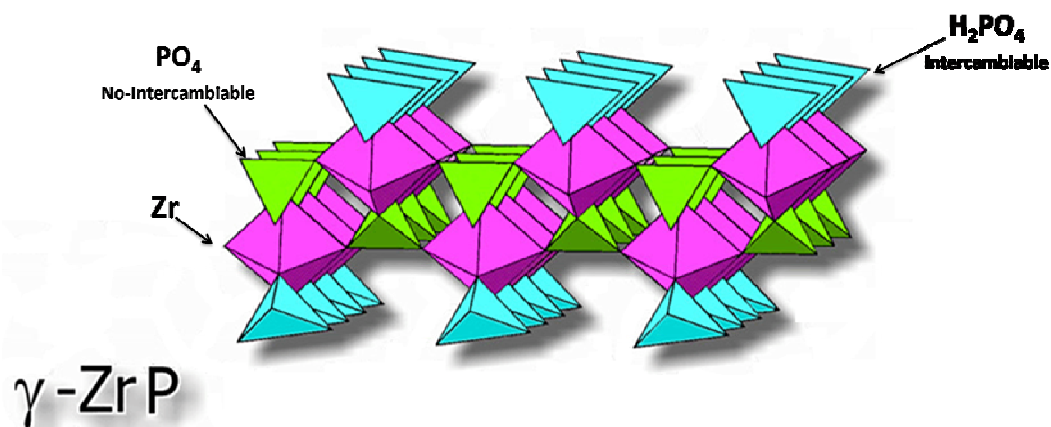


Figura 24. Representación esquemática de la estructura del fosfato de zirconio mediante tetraedros y octaedros.

### 5.1.1. Estructura de los Fosfatos de Zirconio

El fosfato de zirconio ( $\gamma$ -ZrP) utilizado como soporte pertenece al grupo de los fosfatos ácidos de metales de transición  $[M^{IV} (HPO_4)_2] \cdot nH_2O$ . Estos fosfatos poseen unas características estructurales que les conceden una gran estabilidad frente a agentes oxidantes o variaciones de temperatura.<sup>59</sup> De hecho, debido a estas características, los fosfatos y arsenatos de metales tetravalentes forman un grupo muy importante dentro de los sólidos laminares.<sup>60</sup> En este grupo de fosfatos de metales tetravalentes, los fosfatos de zirconio tienen especial relevancia en sus tres formas alotrópicas:

<sup>59</sup> U. Costantino, F. Marmottini, M. Curini and O. Rosati. "Metal exchanged layered zirconium hydrogen phosphate as base catalyst of the Michael reaction". *Catal. Lett*, **1993**, 22, 333-336.

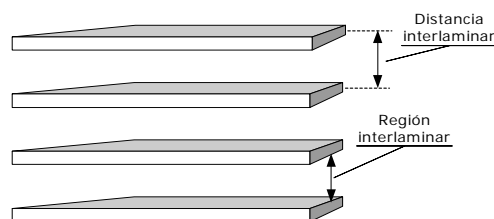
<sup>60</sup> a) Shakshooki, S.K.; Naqvi, N.; Szirtes, L.; Khalil, S.; Mosthaq, M., "Mixed insoluble acidic salts of tetravalent metals. VI. Crystalline mixed zirconium-titanium arsenate and hafnium-titanium arsenate". *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1988**, 121, 195. b) Szirtes, L.; Shakshooki, S.K.; Masaodi, F.; Dehair, A.; Kowalczyk, J., "Mixed insoluble acidic salts of tetravalent metals. VIII. Investigations of amorphous, glassy type, mixed zirconium-titanium, and hafnium-titanium arsenates". *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1989**, 132, 251. c) Szirtes, L.; Környei, J.; Pokó, Z., "Polar organic compounds with crystalline zirconium phosphate and cerium arsenate". *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1984**, 81(2), 291.

- $\alpha$ -[Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O]
- $\gamma$ -[ZrPO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)·nH<sub>2</sub>O]
- $\lambda$ -[ZrPO<sub>4</sub>XY]

#### 5.1.1.1. $\gamma$ -Fosfato dihidrogenofosfato de zirconio dihidratado. $\gamma$ -Zr(PO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)·2H<sub>2</sub>O

En el desarrollo de este trabajo se ha utilizado la fase  $\gamma$  del fosfato de zirconio ( $\gamma$ -ZrP) cuya estructura es laminar. Se asume que un sólido posee una estructura laminar cuando los enlaces entre los átomos pertenecientes al mismo plano son mucho más fuertes que las interacciones entre planos adyacentes.<sup>61</sup> En la mayoría de los sólidos típicos laminares (grafito, arcillas, fosfatos y fosfonatos de metales tetravalentes, etc.) los átomos de una lámina están unidos por enlaces covalentes mientras que las capas se unen entre sí mediante fuerzas débiles (de Van Der Waals, enlace de hidrógeno, etc.).

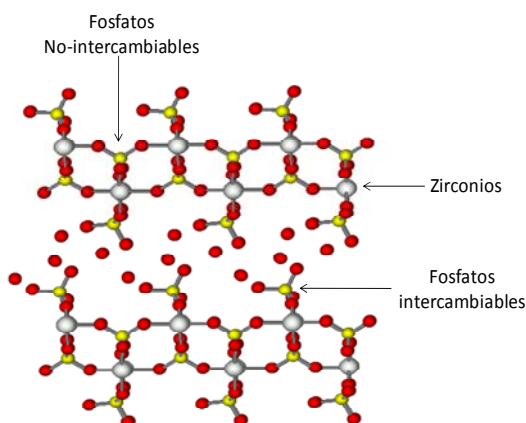
Una capa aislada puede considerarse como una macromolécula plana gigante, una lámina. La distancia entre los baricentros de dos láminas adyacentes (Figura 25) se denota *distancia interlaminar*. Cuando el espesor de las lamelas se sustrae de la distancia interlaminar, se obtiene el denominado espacio libre entre láminas adyacentes. El espacio accesible entre dos láminas contiguas se denomina *región interlaminar*.



**Figura 25. Representación esquemática de un sólido laminar.**

<sup>61</sup> Alberti, G.; Costantino, U., "Layered solids and their intercalation chemistry". *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, (1996) 7, Cap. 1. Pergamon Press, New York.

La estructura cristalina de  $\gamma$ -ZrP fue deducida en 1994 por Clearfield y col. mediante difracción de rayos X en polvo y refinamiento de Rietveld (Figura 26),<sup>62</sup> y corresponde a la fórmula molecular  $\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Cada átomo de zirconio se sitúa en el interior de la capa, coordinado octaédricamente a seis grupos fosfatos diferentes. Cuatro de estos fosfatos son de tipo  $\text{PO}_4^{3-}$  (tetraedros verdes de la Figura 24), y junto con el zirconio componen el esqueleto principal de la estructura laminar. Los otros dos fosfatos son de tipo  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (tetraedros azules de la Figura 24) y se disponen hacia la zona interlaminar, uniéndose a dos átomos de zirconio distintos. Las dos moléculas de agua se distribuyen en el espacio entre láminas consecutivas (Figura 26).

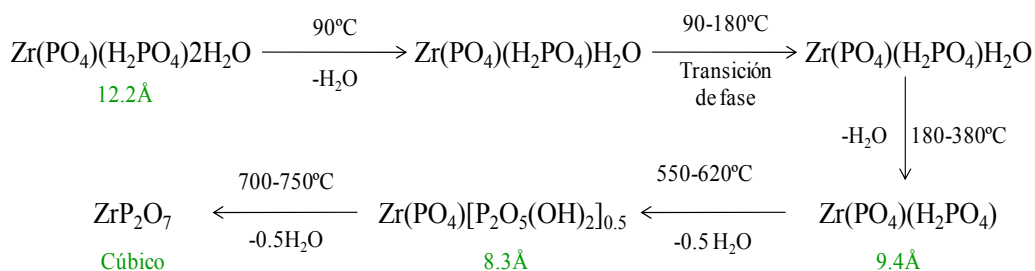


**Figura 26.** Estructura de  $\gamma$ -Zr(PO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)·2H<sub>2</sub>O. Se han omitido los átomos de hidrógeno. Las esferas rojas representan átomos de oxígeno, las amarillas átomos de fósforo y las blancas, átomos de zirconio.

Una de ellas se sitúa en los huecos formados entre grupos  $\text{H}_2\text{PO}_4$  consecutivos, más cerca de uno de ellos, al que se une por enlace de hidrógeno. La otra molécula de agua se localiza casi en el centro del espacio interlaminar, coordinándose a ambas láminas por lo que en el apilamiento intervienen interacciones de enlace de hidrógeno. Además, las dos moléculas de agua establecen enlaces de hidrógeno entre sí.

<sup>62</sup> Poojary, D.M.; Shpeizer, B.; Clearfield, A., "X-ray powder structure and Rietveld refinement of  $\gamma$ -zirconium phosphate,  $\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 111.

La pérdida de estas moléculas de agua y por tanto el comportamiento térmico de la fase  $\gamma$ -ZrP se pueden representar como:



**Esquema 3. Transiciones de fase de la fase  $\gamma$ -ZrP en función de la temperatura.**

En definitiva, la estructura de la fase gamma del fosfato de zirconio como muestra su fórmula, tiene dos tipos de fosfatos:

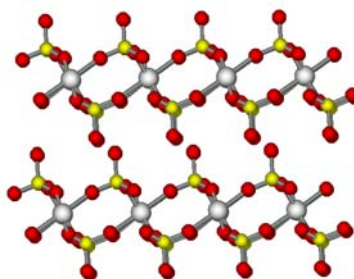
- *Fosfatos no intercambiables*: están unidos mediante sus cuatro átomos de oxígeno a cuatro zirconios diferentes. Se sitúan formando un plano entre otros dos planos de zirconios y forman junto con estos el esqueleto principal de las láminas.
- *Fosfatos intercambiables*: están unidos solo por dos de sus oxígenos a dos zirconios distintos. Los otros dos están como OH. Este tipo de fosfatos puede sustituirse fácilmente por moléculas que contengan grupos fosfato, como fosfonatos orgánicos.<sup>63</sup>

<sup>63</sup> a) Alberti, G.; Marmottini, F.; Cavalaglio, S.; Severi, D., "Intercalation processes of *n*-alkyl monoamines in  $\gamma$ -zirconium phosphate". *Langmuir*, **2000**, 16, 4165. b) Alberti, G.; Cavalaglio, S.; Dionogi, C.; Marmottini, F., "Formation of aqueous colloidal dispersions of exfoliated  $\gamma$ -zirconium phosphate by intercalation of short alkylamines". *Langmuir*, **2000**, 16, 7663.



### 5.1.1.2. $\alpha$ -Hidrogenofosfato de Zirconio monohidratado. $\alpha$ - $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $\alpha$ -ZrP).

En el año 1964 Clearfield aisló por primera vez fosfato de zirconio cristalino,<sup>64</sup> aunque la determinación exacta de su estructura se realizó años más tarde, en 1969, mediante difracción de rayos X de monocristal.<sup>65</sup>



*Figura 27. Estructura de  $\alpha$ -Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Se han omitido las moléculas de agua partícipes en la estructura.*

En la Figura 27 se representan las láminas de la estructura de la fase  $\alpha$ -ZrP. En ella, cada lámina está formada por átomos de zirconio (blanco) situados ligeramente por encima y por debajo del plano principal, unidos a diferentes grupos fosfatos. Cada átomo de zirconio está coordinado octaédricamente a seis átomos de oxígeno de seis fosfatos distintos. Tres átomos de oxígeno de cada fosfato enlazan a tres átomos de zirconio diferentes y el cuarto, está unido a un átomo de hidrógeno y se dispone hacia el espacio interlaminar. Las láminas se organizan de modo que cada átomo de fósforo se alinea con un átomo de zirconio de la capa adyacente. Entre las capas se acomoda una molécula de agua, que no se ha representado en la Figura 27 por simplicidad. Ésta se une mediante enlace de hidrógeno a los grupos ácidos de una sola de las láminas, de modo que no existen

<sup>64</sup> Clearfield, A.; Stynes, J.A., "The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion exchange behavior". *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1964**, 26, 117-129.

<sup>65</sup> a) Clearfield, A.; Smith, D., "The crystallography and structure of  $\alpha$ -zirconium bis(monohydrogen orthophosphate) monohydrate". *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 431-436. b) Clearfield, A.; Troup, J.M., "On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphates. 20. Refinement of the crystal structure of  $\alpha$ -zirconium phosphate". *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 3311-3314.

enlaces de hidrógeno entre capas consecutivas, sólo las fuerzas de van der Waals mantienen las láminas apiladas. Existen otros metales (Ti, Hf, Si, Ge, Sn, Pb) que forman estructuras similares, con propiedades químicas muy parecidas.

La distancia interlaminar de la fase  $\alpha$ -ZrP es 7,56 Å, aunque pueden obtenerse varios tipos de fosfatos de zirconio con estructura alpha mediante variaciones en el proceso de preparación como la concentración de ácido fosfórico o el tiempo de reacción).<sup>66</sup> Se pueden preparar  $\alpha$ -ZrP con distancias que oscilan entre 11,2 y 7,5 Å y entre una y cinco moléculas de contenido de agua.

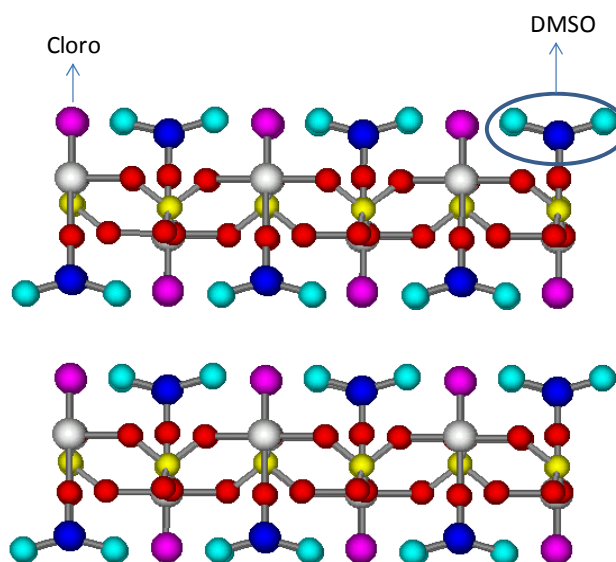
La fase  $\alpha$ -ZrP ha sido objeto de numerosos estudios. La determinación temprana de su estructura, a diferencia de  $\gamma$ -ZrP, permitió interpretar de modo racional los resultados de las distintas caracterizaciones a las que fue sometida.<sup>67</sup>

#### 5.1.1.3. Clorofosfato dimetilsulfóxido de zirconio. $\lambda$ -Zr(PO<sub>4</sub>)Cl(DMSO) ( $\lambda$ -ZrP).

La primera síntesis de este tipo de sólidos se realizó en 1994, de nuevo en el grupo de Clearfield.<sup>68</sup>

<sup>66</sup> Clearfield, A.; Berman, J.R., "On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphates. XXXIV. Determination of the surface areas of  $\alpha$ -Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O by surface exchange". *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1981**, *43*, 2141-2142.

<sup>67</sup> a) Horsley, S.E.; Nowell, D.V.; Stewart, D.T., "The infrared and raman spectra of  $\alpha$ -zirconium phosphate". *Spectrochim. Acta*, **1974**, 535-541. b) Benes, L.; Votinsky, J., "Dependence between calculated flexibility of lamellas of layered materials and their ability to undergo intercalation reactions". *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1991**, *56*, 2859-2868. c) Slade, R.C.T.; Knowles, J.A.; Jones, D.J.; Rozière, J., "The isomorphous acid salts  $\alpha$ -Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O,  $\alpha$ -Ti(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O and  $\alpha$ -Zr(HAsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. Comparative thermochemistry and vibrational spectroscopy". *Solid State Ionics*, **1997**, *96*, 9-19. d) Mallouk, T.E.; Kaschak, D.M.; Johnson, S.A.; Hooks, D.E.; Kim, H.N.; Ward, M.D., "Chemistry on the edge: a microscopic analysis of the intercalation, exfoliation, edge functionalization, and monolayer surface tiling reactions of  $\alpha$ -Zirconium Phosphate". *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 10887-10894.



*Figura 28. Estructura de  $\lambda$ -Zr(PO<sub>4</sub>)Cl(DMSO). Los protones del DMSO se han omitido por claridad.*

El producto se prepara fácilmente mediante un proceso muy parecido al de la fase  $\gamma$ -ZrP en presencia de DMSO. La estructura del material obtenido, se determinó por difracción de rayos x de policristal y es muy parecida a la de la fase  $\gamma$ -ZrP (Figura 28). Cada lámina está formada por dos planos de átomos zirconio octaédricamente coordinados. Las posiciones ecuatoriales se unen a cuatro fosfatos tetraédricos distintos. Las posiciones apicales de cada zirconio, perpendiculares a la lámina, están ocupadas por un ión fluoruro y un ligando DMSO.

El principal problema que presentaba esta fase es que la afinidad del ion fluoruro por el zirconio era tan grande que imposibilitaba las reacciones de intercambio. Por ello se siguió investigando y se consiguió obtener  $\lambda$ -ZrP

<sup>68</sup> Clearfield, A.; Poojary, D.M.; Zhang, B., "Synthesis and crystal structure of a new layered zirconium phosphate compound, Zr(PO<sub>4</sub>)F(OSMe<sub>2</sub>)", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 2453-2456.

mediante reacción de la fase  $\gamma$ -ZrP con HCl y DMSO  $\lambda$ -ZrP.<sup>69</sup> La reacción de sustitución de los grupos dihidrogenofosfato por Cl<sup>-</sup> y DMSO no se puede considerar una reacción meramente topotáctica, pues afecta a la estructura interna de la lámina. Además el grupo de Alberti ha sintetizado  $\lambda$ -ZrP-cloruro mediante un método directo y ha efectuado intercambios del ión cloruro por bromuros, hidroxilos, molibdatos, cromatos y sulfatos.<sup>70</sup>

Hay que señalar que la posibilidad de reemplazar el ligando DMSO por otro tipo de sustrato es también una alternativa muy interesante de estos productos que aún está por desarrollar. De momento, se puede considerar a la fase  $\lambda$ -ZrP como uno de los pocos sólidos inorgánicos intercambiadores de aniones. Además, su estabilidad en medio ácido le confiere características muy prometedoras como catalizador.

Como se ha señalado anteriormente, tanto la fase  $\alpha$ -ZrP como  $\gamma$ -ZrP y  $\lambda$ -ZrP son productos muy versátiles, pues ofrecen numerosos puntos de anclaje donde introducir los restos adecuados que confieran a los materiales determinadas propiedades. Ambos productos han sido ampliamente utilizados en este sentido. Existen dos posibilidades básicas para introducir distintos tipos de moléculas en estos sólidos: mediante reacciones de intercalación y mediante reacciones de intercambio o sustitución de los grupos fosfatos por grupos fosfonatos.

---

<sup>69</sup> Alberti, G.; Bartocci, M.; Santarelli, M.; Vivani, R., "Zirconium phosphate chloride dimethyl sulfoxide, a reactive precursor of a large family of layered compounds". *Inorg. Chem.*, **1998**, *36*, 3574-3575.

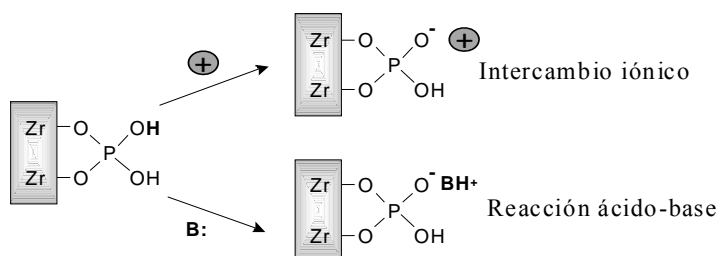
<sup>70</sup> Alberti, G.; Masci, S.; Vivani, R., "Layered zirconium phosphate chloride dimethyl sulfoxide as a two-dimensional exchanger of anionic ligands. Part I. Substitution of chloride with inorganic monodentate ligands". *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 1913-1919.

## 5.1.2. Reactividad de los fosfatos de Zirconio

### 5.1.2.1. Reacciones de intercalación

Los fenómenos de intercalación son los procesos reversibles de inserción de productos en la región interlaminar de un material laminar. Un aspecto importante de estas reacciones es que la estructura laminar del sólido no debe ser alterada ni en el proceso de intercalación ni en el de desintercalación.

Los procesos de intercalación son procesos iónicos, que consisten en la difusión reversible de moléculas capaces de formar enlaces iónicos con los fosfatos intercambiables de las láminas, sin modificar la estructura en capas (Figura 29). Se dan como consecuencia del carácter ácido de los fosfatos superficiales y se pueden considerar como reacciones de intercambio iónico, donde los materiales actúan como resinas, o bien reacciones ácido-base. Todas estas estructuras se caracterizan por la ruptura de las interacciones débiles intermoleculares y la formación de nuevas interacciones entre la fase  $\gamma$ -ZrP y los iones o moléculas huésped.



**Figura 29. Esquema de reacción de intercalación en  $\gamma$ -ZrP.**

La incorporación de los sustratos en el material laminar se realiza de forma paralela a las capas, de modo que las láminas deben moverse de forma coordinada perpendicularmente a la superficie, separándose lo suficiente como para poder

albergar al huésped en su interior. Es por ello que la rigidez de las láminas juega un papel muy importante en los procesos de intercalación.

En un caso extremo, si las láminas son completamente rígidas y se desea introducir en el espacio interlaminar una especie de mayor diámetro que la distancia entre láminas, es necesario un aporte de energía inicial que separe las láminas y permita la incorporación inicial de una pequeña cantidad de sustrato en la parte más externa de estas.



**Figura 30. Intercalación de especies voluminosas en láminas idealmente rígidas.**

El aporte de energía será proporcional a las interacciones que haya entre capas consecutivas y a la extensión de estas. Una vez producida la separación inicial, dada la rigidez de las láminas, las capas se distancian y la incorporación del resto de especies se producirá de un modo más sencillo.

Por el contrario, si se consideran láminas más flexibles, la incorporación de una pequeña cantidad de sustrato en el exterior de las capas no requerirá un aporte energético tan alto como en el caso anterior, ya que sólo la parte más externa de las láminas será la que aumente su distancia interlaminar. Se producirá entonces una situación donde coexistan dos distancias interlaminares diferentes en el mismo material y según el huésped se vaya difundiendo hacia el interior, el límite entre una fase y otra irá progresando.



**Figura 31. Intercalación de especies voluminosas en láminas idealmente flexibles.**

Aunque en este segundo caso el aporte energético inicial no están grande, si es necesario un aporte continuo, pues cada nueva molécula que se intercala necesita un aumento en la distancia interlaminar.

La realidad es que los sólidos laminares se encuentran en un estado intermedio entre estos dos extremos y es el estudio de la introducción de un compuesto a una fase sólida, lo que proporciona mucha información sobre la estructura del material formado.

Las moléculas que se pueden intercalar en la fase  $\gamma$ -ZrP son muy diversas, abarcando desde sencillos cationes,<sup>71</sup> a proteínas, enzimas<sup>72</sup> o aminoácidos,<sup>73</sup> pasando por moléculas neutras como los alcoholes, aunque las más utilizadas son las alquilaminas.<sup>74</sup> Al introducir las alquilaminas, se consigue un aumento de la distancia interlaminar sin que se produzca una variación en la estructura laminar de la fase  $\gamma$ -ZrP. De esta forma, cuanto mayor sea la cadena alifática de la amina intercalada, mayor será la distancia interlaminar de la fase  $\gamma$ -ZrP.

<sup>71</sup> Clearfield A., "Role of ion exchange in solid-state chemistry". *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 125.

<sup>72</sup> a) Kumar C.V.; Chaudhari A., "Proteins immobilized at the galleries of layered  $\alpha$ -zirconium phosphate: structure and activity studies". *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 830. b) Kumar C.V.; Chaudhari A., "Unusual thermal stabilities of some proteins and enzymes bound in the galleries of layered  $\alpha$ -Zr(IV)phosphate/phosphonates". *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2003**, 57, 181. c) Geng L.; Li N.; Dai N.; Fan Wen X.; Lin Z.F.; Li K.A., "Layered  $\gamma$ -zirconium phosphate a new matrix for immobilization of hemoglobin". *Coll. and Surfaces B: Biointerfaces*, **2003**, 29, 81. d) Geng L.; Li N.; Xiang M.H.; Fan Wen X.; Lin Z.F.; Li K.A., "The covalent immobilization of trypsin at the galleries of layered  $\gamma$ -zirconium phosphate". *Coll. and Surfaces B: Biointerfaces*, **2003**, 30, 99.

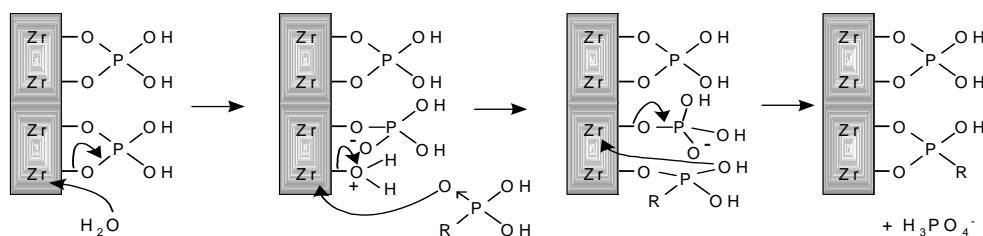
<sup>73</sup> a) Kijima T.; Sikikawa Y.; Ueno S., "Adsorption of *L*-asparagine and *L*-alanine on  $\alpha$ -zirconium phosphate". *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1981**, 43, 849. b) Kijima T.; Ueno S., "Uptake of amino-acids by zirconium phosphate. Part 3. Intercalation of *L*-histidine, *L*-lysine, *L*-arginine, by  $\gamma$ -zirconium phosphate". *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 61.

<sup>74</sup> a) Nowell D.V.; Gupta J.P., "Mechanism of some alkylammonium-ion exchanges by  $\alpha$ -zirconium bis-(monohydrogenphosphate) monohydrate", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1979**, 7, 1178; b) Clearfield A.; Tindwa R. M.; Ellis D. K.; Peng, G. Z., "Intercalation of *n*-alkylamines by  $\alpha$ -zirconium phosphate", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1985**, 81, 545; c) García J.R.; Trobajo C.; Espina A.; Khainakov S.A., "Direct synthesis of bis(*n*-alkylammonium) monohydrogen phosphates by solid-vapour reaction", *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, 5, 372; d) Kijima T.; Ohe K.; Sasaki F.; Chang T.C.; Ho S.Y.; Chao K.J., "Polyaniline intercalated into zeolites, zirconium phosphate and zirconium arsenate", *J. Phys. Org. Chem.*, **1994**, 7, 371.

### 5.1.2.2. Reacciones de intercambio

En ellas se produce la sustitución de forma covalente de un fosfato intercambiable de la lámina por el fosfonato orgánico que se quiere intercambiar. De esta forma tampoco se altera la estructura del material y las láminas pueden separarse más o menos dependiendo de la naturaleza del fosfonato. Cuanto mayor sea el grado de intercambio que se logre, más tupido será el material obtenido. Si el material no es excesivamente tupido, se puede incorporar una segunda especie.

El intercambio de los fosfatos superficiales en la fase  $\gamma$ -ZrP es una reacción fascinante debido a su gran importancia y a las características de su proceso. En primer lugar, hay que considerar que la fase  $\gamma$ -ZrP no es soluble en ningún disolvente, ni en agua, ni en acetona ni si quiera en alcoholes. Por lo tanto, la reacción tiene que tener lugar en la interfase líquido-sólido. Como Alberti propuso hace años,<sup>75</sup> *hay que destacar que la preparación topotáctica de los derivados orgánicos a partir de la fase  $\gamma$ -ZrP exfoliada es un ejemplo raro, quizá el primero en el cual un sólido cristalino se transforma primero en una dispersión coloidal, y después de sufrir un tratamiento químico provocados por reacciones topotácticas rápidas, se recompone nuevamente.*



**Figura 32.** Esquema de reacción de intercambio en la superficie de la lámina de  $\gamma$ -ZrP.

<sup>75</sup> Alberti G.; Giontella E.; Murcia-Mascaros S. "Mechanism of the Formation of Organic Derivatives of  $\gamma$ -Zirconium Phosphate by Topotactic Reactions with Phosphonic Acids in Water and Water-Acetone Media" *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2844.



Por lo tanto, los estudios de Alberti sugieren<sup>76</sup> que las láminas de la fase  $\gamma$ -ZrP reaccionan con los fosfonatos porque los microcristales exfoliados previamente, forman una dispersión coloidal en condiciones apropiadas. De esta manera, los grupos fósforo de los fosfonatos orgánicos que se quieren introducir, son capaces de llegar a la superficie de la capa y reemplazar los fosfatos superficiales. Para que esta reacción tenga lugar a una velocidad razonable, las capas del  $\gamma$ -ZrP tienen que sufrir un proceso denominado *exfoliación*, ya sea por la intercalación de alquilaminas de longitud suficiente o por suspensión del material en una mezcla de agua-acetona. Para que éste último proceso se complete se debe calentar la mezcla a temperaturas mayores de 55°C y en mezclas con un porcentaje de acetona comprendido entre 35-80%<sup>77</sup>. Aunque por simplicidad se eligen disoluciones al 50%.

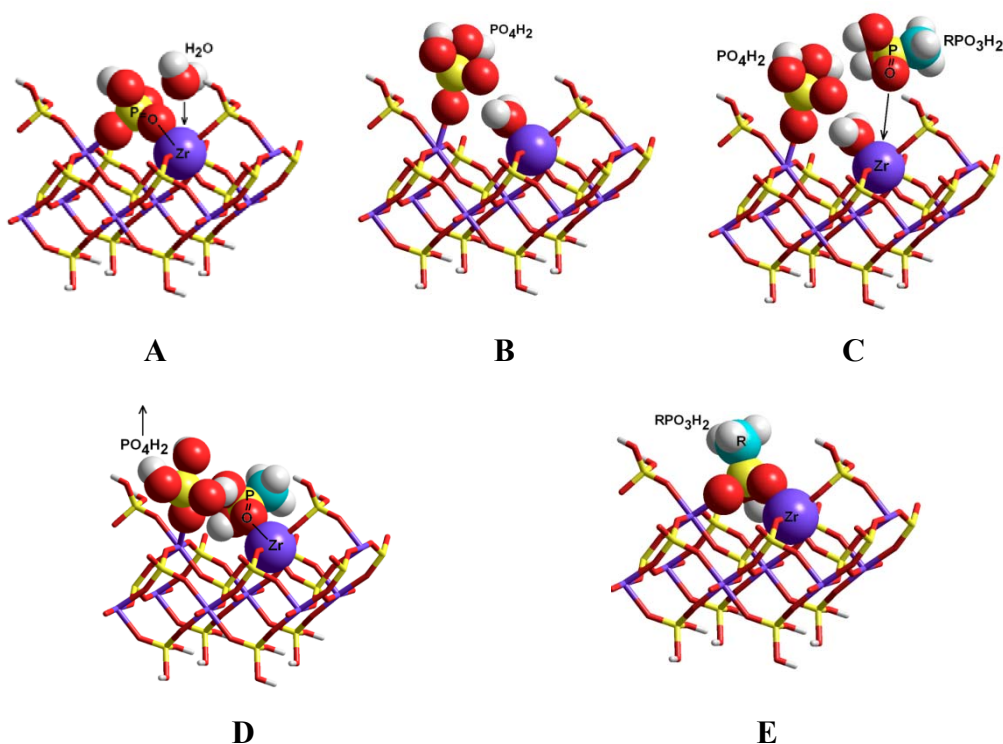
Una vez que las láminas están suficientemente separadas unas de otras, algunos fosfatos tienen que ser separados primero. En la Figura 33 se describe el proceso más plausible, aunque hasta ahora, no hay evidencia directa publicada de este mecanismo.

Teniendo en cuenta que los octaedros de  $\text{ZrO}_6$  deben estar formados por la contribución de cuatro grupos P-O- y dos P=O para mantener la electroneutralidad, el mecanismo más probable es que uno de los dos enlaces Zr-O procedentes de los grupos P=O se rompa por acción de una molécula de agua (A). El fosfato superficial permanece unido a otro zirconio (B). El fósforo del grupo fosfonato se aproxima al zirconio unido a una molécula de agua (ahora mucho más reactivo) (C). En este caso el ataque se ha simplificado utilizando ácido metilfosfónico como fosfonato orgánico.

<sup>76</sup> Alberti G.; Giontella E.; Murcia-Mascarós S.; Vivani R. "Mechanism of the Topotactic Formation of  $\gamma$ -Zirconium Phosphate Covalently Pillared with Diphosphonate Groups" *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4672.

<sup>77</sup> Alberti G. *et al.* "Formation of colloidal dispersions of Layered  $\gamma$ -Zirconium Phosphate in water/acetone mixtures". *J. Colloid Interface Sci.*, **1997**, 188, 27-31.

En el siguiente paso, el agua es reemplazada por un oxígeno del grupo fosfonato formándose así su primer enlace con la lámina. Finalmente la reacción se completa cuando el segundo oxígeno del grupo fosfonato, que pertenece a un grupo P-OH, expulsa al fosfato superficial que se desune del otro zirconio.



**Figura 33.** Representación del mecanismo de intercambio topotáctico de un fosfato superficial por un metilfosfonato en la fase  $\gamma$ -ZrP.<sup>78</sup>

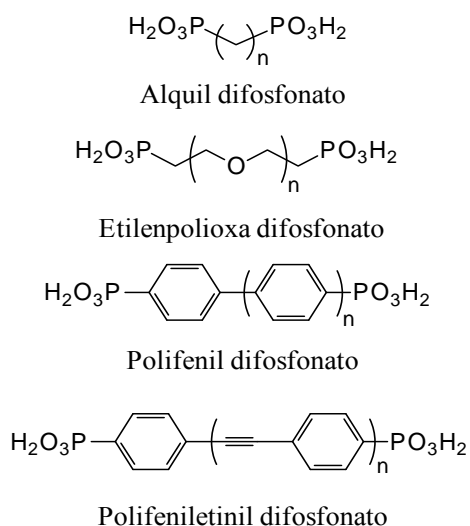
Por tanto, el reemplazo topotáctico de los grupos  $\text{H}_2\text{PO}_4$  lindando con la región interlaminar ocurre gradualmente con la formación inicial de un derivado intercambiado parcialmente. Este proceso se repite muchas veces, hasta que una cierta cantidad de fosfatos superficiales se sustituye, y se detiene cuando el material flocula. No hay estudios en la literatura acerca de los parámetros termodinámicos de este proceso. La floculación tiene lugar más o menos rápidamente dependiendo principalmente de la estructura química de los

<sup>78</sup> Jiménez García-Patron. "Design and Synthesis of organic-inorganic hybrid materials exhibiting optical and luminescent properties in the solid state", Madrid Junio 2012.

fosfonatos orgánicos que se utilicen. La extensión del intercambio topotáctico depende a su vez de la velocidad de floculación.

Mediante este método puede, en principio, incorporarse a la fase  $\gamma$ -ZrP cualquier tipo de molécula orgánica siempre que contengan en su estructura al menos un grupo fosfonato. Además hay que señalar que según la naturaleza del compuesto que se vaya a intercalar el mecanismo que se sigue es ligeramente diferente.

Así por ejemplo, se han considerado distintos tipos de difosfonatos para analizar el mecanismo de intercambio topotáctico:



**Figura 34.** Tipos de fosfonatos considerados en el mecanismo de intercambio topotáctico.

Se ha observado que la alta complejidad del mecanismo de esta reacción está determinada por los siguientes factores:

- Estequiometría inicial de los reactivos.
- Área de la sección transversal de los fosfonatos que se van a intercambiar.
- Flexibilidad conformacional de los fosfonatos.
- La afinidad de la cadena orgánica por la superficie de la lámina.
- El modo de auto-agregación de los fosfonatos en el medio de reacción.

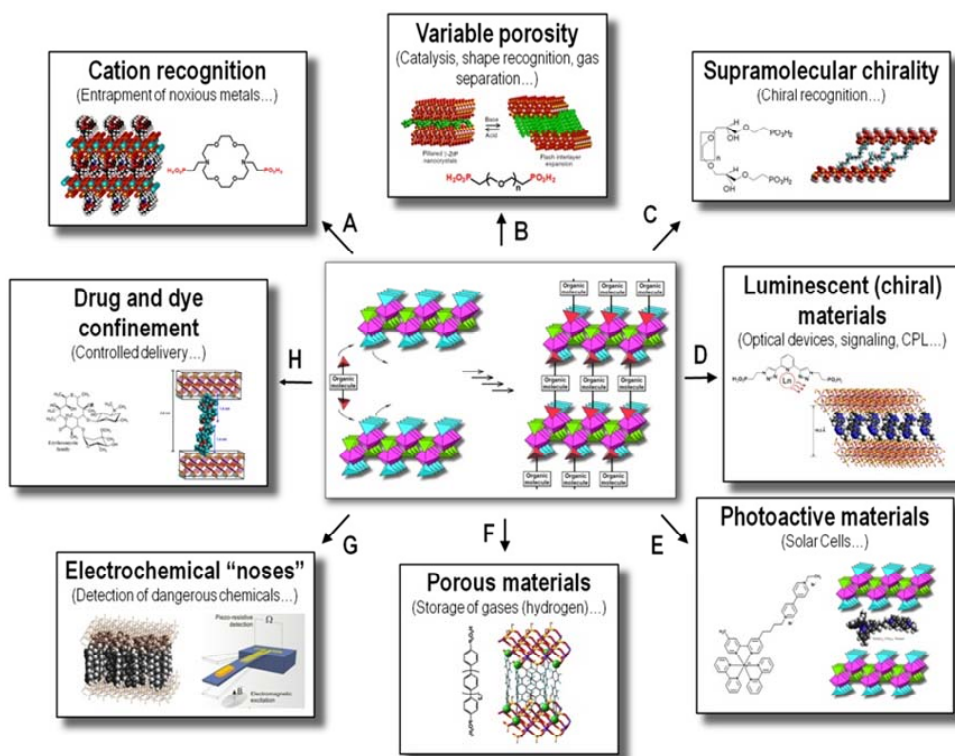
Mediante estas reacciones de intercambio e intercalación en nuestro grupo de investigación se han preparado muy diversos materiales con distintas moléculas orgánicas en su interior que les confirieron propiedades muy diferentes y excepcionales.

Así por ejemplo se han introducido éteres corona para la eliminación de especies nocivas mediante procesos de reconocimiento molecular.<sup>79</sup> También se han introducido difosfonatos que formaban materiales cuya porosidad podía variarse mediante reacciones suaves formando compuestos esponja.<sup>80</sup> Además si el difosfonato introducido tiene un diseño ópticamente activo pueden producirse fenómenos de memoria o reconocimiento quiral, y luminiscencia polarizada circularmente, entre otros.<sup>81</sup>

<sup>79</sup> Brunet E., Huelva M., Vázquez R., Juanes O., and Rodríguez-Ubis J.C., "Covalent Bonding of Crown Ethers to  $\gamma$ -Zirconium Phosphate: New Layered Ion Exchangers Showing Selective Recognition". *Chem. Eur. J.* **1996**, 2 (12), 1578-1584.

<sup>80</sup> a) Brunet E., Alhendawi H.M.H., Juanes O., and Rodríguez-Ubis J.C., "The Quest for Relationships between Conformation and Chiroptical Properties: From Solution to Solid State". *J. Mex. Chem. Soc.* **2009**, 53(3), 155-162; b) Alberti G., Brunet E., Dionigi C., Juanes O., de la Mata M.J., Rodríguez-Ubis J.C., and Vivani R. "Shaping Solid-State Supramolecular Cavities: Chemically Induced Accordionlike Movement of  $\gamma$ -Zirconium Phosphate Containing Polyethylenoxide Pillars". *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38(22), 3351-3353; c) Brunet E., Juanes O., de la Mata M.J., Rodríguez-Ubis J.C., "Solid-State Reshaping of Crystals: Flash Increase in Porosity of Zirconium Phosphate-Hypophosphite That Contains Polyethylenoxa Diphosphonate Pillars". *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 619 -621.

<sup>81</sup> a) Brunet E., de la Mata M.J., Alhendawi H.M.H., Cerro C., Alonso M., Juanes O. and Rodríguez-Ubis J.C.; "Engineering of Microcrystalline Solid-State Networks Using Cross-Linked Zirconium Phosphate / Hypophosphite with nonrigid Polyethylenoxadiphosphonates. Easy Access to Porously Dynamic Solids with Polar/Nonpolar Pores". *Chem. Mater.* **2005**, 17, 1424-1433; b) Brunet E., de la Mata M.J., Juanes O.,



**Figura 35.** Actividades recientes con la fase  $\gamma$ -ZrP llevadas a cabo en nuestro grupo de Investigación.

La inclusión de metales lantánidos portando los correspondientes cromóforos orgánicos (ejerciendo el conocido *efecto antena*) ha conducido a materiales altamente luminiscentes.<sup>82</sup> Por otra parte, si los difosfonatos son rígidos

Alhendawi H.M.H., Cerro C. and Rodríguez-Ubis J.C.; "Solid-state reshaping of nanostructured crystals: supramolecular chirality of layered materials derived from polyethylenoxa-pillared zirconium phosphate". *Tetrahedron: Asymmetry*, **2006**, 17, 347-354.

<sup>82</sup> a) Fernández-Ruiz R., Rodríguez-Ubis J.C., Salvador A., Brunet E. and Juanes O.; "Eu and Tb quantization in luminescent  $\gamma$ -ZrP-organometallics compounds by TXRF direct solid procedure. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2010**, 25, 1882-1887; b) Brunet E., Juanes O., Jiménez L. and Rodríguez-Ubis J.C.; "Click-chemistry-based bis-triazolopyridine diphosphonate ligand for the sensitized luminescence of lanthanides in the solid state within the layers of  $\gamma$ -zirconium phosphate". *Tetrahedron Letters*, **2009**, 50, 5361-5363; c) Brunet E., Alhendawi H.M.H., Juanes O., Jiménez L. and Rodríguez-Ubis J.C.; "Luminescence of lanthanides in covalently pillared zirconium phosphate". *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 2494-2502; d) Brunet E., de la Mata M.J., Juanes O. and Rodríguez-Ubis J.C.; "Sensitized Luminescence of Lanthanides within the Walls of Polyethylenoxa-Pillared  $\gamma$ -Zirconium Phosphate". *Chem. Mater.* **2004**, 16, 1517-15.

se consiguen materiales altamente microporosos que permiten el almacenamiento de hidrógeno cumpliendo con los requisitos DOE.<sup>83</sup>

También se han preparado materiales para poner a prueba su capacidad para detectar sustancias químicas peligrosas mediante métodos piezoeléctricos<sup>84</sup> y finalmente, pero no menos importante ha sido el estudio de los materiales híbridos como posibles reservorios de moléculas farmacológicamente activas.<sup>85</sup>

Como ya se ha mencionado varias veces, el objeto de esta tesis doctoral es la introducción de diadas orgánicas<sup>86</sup> que permitan la transferencia electrónica fotoinducida dentro de las láminas inorgánicas semiconductoras para iniciar el camino para el diseño de nuevos materiales para células solares.

---

<sup>83</sup> a) Brunet E., Alhendawi H.M.H., Cerro C., de la Mata M.J., Juanes O. and Rodríguez-Ubis J.C. "Creating libraries of porous materials derived from  $\gamma$ -zirconium phosphate: Pillaring with polyphenylethynyl diphosphonates". *Microporous and Mesoporous Materials*, **2011**, 138, 75-85; b) Brunet E., Alhendawi H.M.H., Cerro C., de la Mata M.J., Juanes O. and Rodríguez-Ubis J.C. "Easy  $\gamma$ -to- $\alpha$  transformation of zirconium phosphate/polyphenylphosphonate salts: Porosity and hydrogen physisorption". *Chemical Engineering Journal*, **2010**, 158, 333-344; c) Brunet E., Cerro C., Juanes O., Rodríguez-Ubis J.C. and Clearfield A. "Hydrogen storage in highly microporous solids derived from aluminium biphenyldiphosphonate". *J Mater Sci*, **2008**, 43, 1155-1158; d) Brunet E., Alhendawi H.M.H., Cerro C., de la Mata M.J., Juanes O. and Rodríguez-Ubis J.C. "Hydrogen Storage in a Highly Porous Solid Derived from  $\gamma$ -Zirconium Phosphate". *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6918-6920

<sup>84</sup> Resultados aún sin publicar.

<sup>85</sup> Alhendawi H.M.H., Brunet E., Rodríguez-Payán E., Juanes O., Rodríguez-Ubis J.C. and Muhammad Al-Asqalany. "Surfactant-assisted intercalation of crystal violet in layered  $\gamma$ -zirconium phosphate. Dye uptake from aqueous solutions". *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2012**, 73, 387-396.

<sup>86</sup> a) Teruel L., Alonso M., Quintana M.C., Salvador A., Juanes O., Rodríguez-Ubis J.C., Brunet E. and García H. "Photovoltaic activity of layered zirconium phosphates containing covalently grafted ruthenium tris(bipyridyl) and diquat phosphonates as electron donor/acceptor sites". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, 11, 2922-2927; b) Brunet E., Alonso M., Quintana M.C., Atienzar P., Juanes O., Rodríguez-Ubis J.C. and García H. "Laser Flash-Photolysis Study of Organic-Inorganic Materials Derived from Zirconium Phosphates/Phosphonates of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  and C60 as Electron Donor-Acceptor Pairs". *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112(15), 5699-5702; c) Brunet E., Alonso M., Cerro C., Juanes O., Rodríguez-Ubis J.C. and Kaifer A.E. "A Luminescence and Electrochemical Study of Photoinduced Electron Transfer within the Layers of Zirconium Phosphate". *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 1603-1610; d) Brunet E., Alonso M., de la Mata M.J., Fernández S., Juanes O., Chavanes O. and Rodríguez-Ubis J.C. "Covalent Bonding of Phosphonates of Fullerene and Ru Complexes to  $\gamma$ -Zirconium Phosphate as a Template for Building Chemical Devices in the Solid State". *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1232-1234;

## 5.2. Otros sólidos laminares: Fosfato de Niobio (NbP)

El fosfato de niobio también pertenece al grupo de los fosfatos inorgánicos laminares. El más conocido de ellos es el  $\alpha$ -NbOPO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O ( $\alpha$ -NbP). Cada lámina contiene octaedros de NbO<sub>6</sub> y cada octaedro está unido a cuatro tetraedros de PO<sub>4</sub> en el plano ecuatorial. En el eje axial el octaedro de NbO<sub>6</sub> tiene un doble enlace Nb=O y en el otro eje axial se sitúa una molécula de agua directamente unida al centro metálico.

De la misma forma que en el caso de la fase  $\gamma$ -ZrP, las láminas de los fosfatos de niobio son eléctricamente neutras y se mantienen unidas por enlaces de hidrógeno que implican el grupo Nb=O, las moléculas de agua coordinadas al niobio y las moléculas de agua ocluidas en el espacio interlaminar. Como las interacciones entre las láminas son débiles, se pueden introducir moléculas entre ellas fácilmente. Ya se han intercalado aminas y alcoholes previamente.

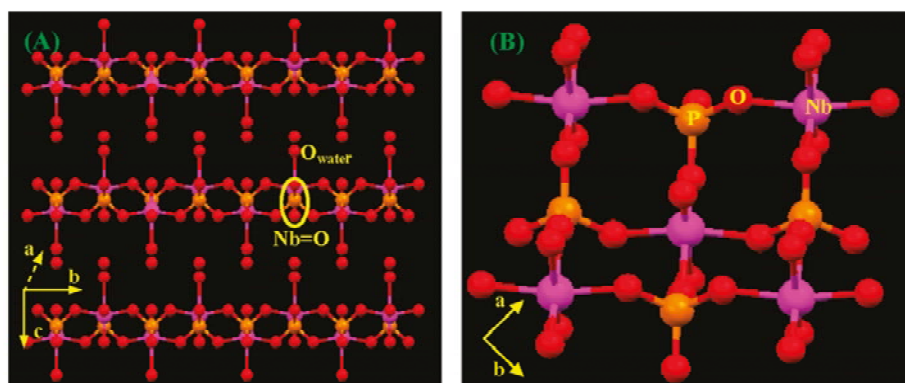


Figura 36. Estructura de NbOPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O mostrando (A) la estructura laminar. (B) Detalle de la coordinación en una lámina; para mayor claridad se han omitido los hidrógenos.

La estructura laminar y sus propiedades de intercalación han hecho de los fosfatos de niobio buenos candidatos para procesos catalíticos<sup>87</sup>.

<sup>87</sup> a) Weng W., Davies M., Whiting G., Solsona B., Kiely C.J. Carley A. F., Taylor S.H., “Niobium phosphates as new highly selective catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane” *Phys. Chem. Chem.*

Como en el caso de otros fosfatos laminares de metales es muy difícil obtener buenos cristales para hacer difracción de rayos x de monocristal. Además, en el caso del fosfato de niobio, la resolución de la estructura por difracción de rayos x de policristal, tampoco es sencilla porque a menudo suele haber muy pocas líneas para su análisis. Por esto sólo se ha determinado claramente la estructura del  $\alpha$ -NbP anhidro.

En el proceso de deshidratación del fosfato de niobio se produce una variación de las distancias interlaminares y con ellas de la estructura. La distancia interlaminar del  $\alpha$ -NbP de partida es de 8.1 Å, que se va disminuyendo progresivamente cuando aumenta la calefacción.

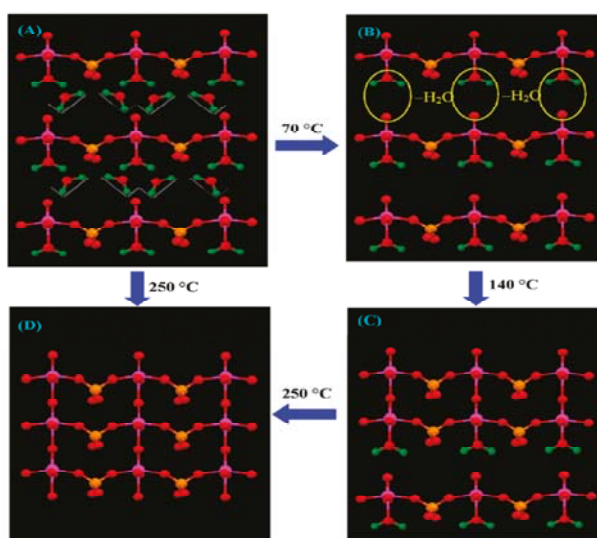


Figura 37. Ilustración esquemática del proceso de deshidratación.

De esta forma a 70°C se obtiene una distancia interlaminar de 6.9 Å y con una calefacción de 140 puede alcanzarse los 6.1 Å. Finalmente cuando el  $\alpha$ -NbP se calienta a 250°C durante 20 horas se obtiene el NbP anhidro que tiene una estructura tridimensional.



Las curvas de TGA del fosfato de niobio muestran dos pérdidas de peso en torno a 70°C y a 200°C, lo que indica la existencia de dos tipos diferentes de moléculas de agua. La pérdida de 70°C se debe a las moléculas ocluidas entre las láminas y la de 200°C se origina por la eliminación de las moléculas de agua directamente coordinadas al niobio.

Los resultados de las pérdidas de peso indican que el  $\alpha$ -NbP es una mezcla de la forma dihidratada y la trihidratada, que no varía su estructura con esta diferencia. Esto podría deberse a la alta movilidad de las moléculas de agua en el espacio interlaminar.

El proceso de evolución podría explicarse de la siguiente manera, para humedades menores del 15% se obtiene la fase de 6.17 Å que a medida que se incrementa la humedad se va transformando en la fase hidratada (8Å) y a humedades superiores al 50% se desplaza finalmente a 8.04Å. Esta última expansión va acompañada por un claro aumento de peso que demuestra un llenado del espacio interlaminar con moléculas de agua.

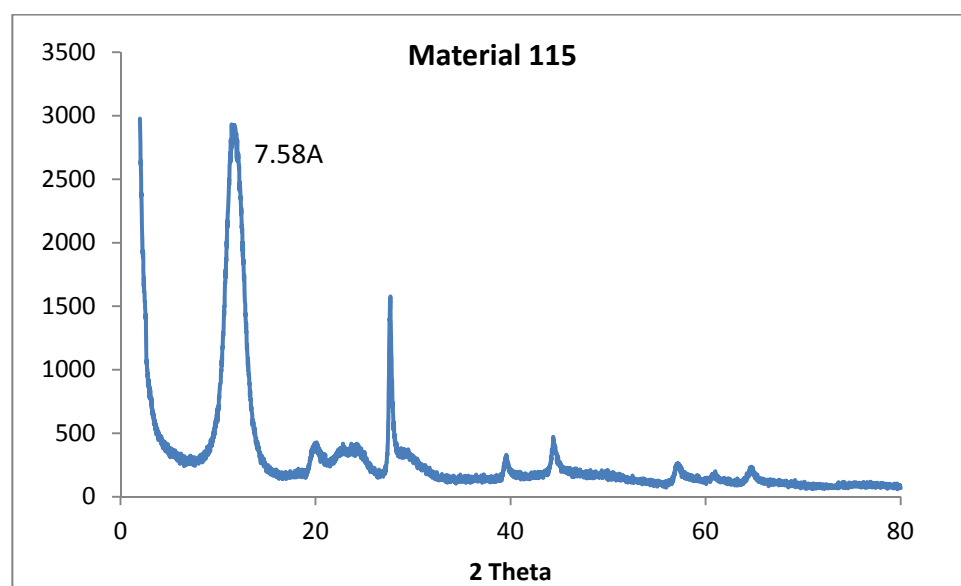
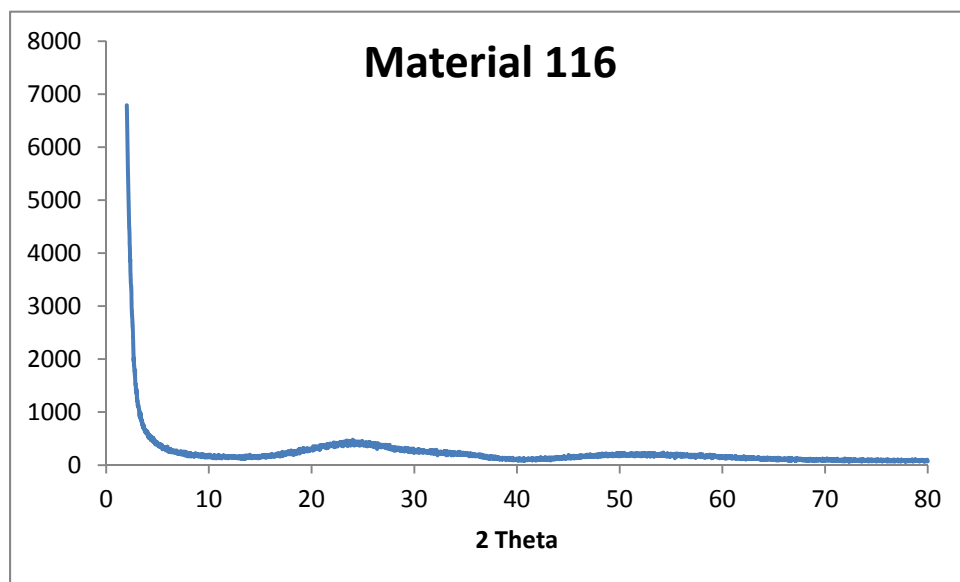


Figura 38. Difractograma del  $\alpha$ -NbP.

Aunque, en muchos casos, distancias entre 7 y 7.5Å no indican un hidrato distinto sino el resultado de interestratificación de la forma de 6.14Å con la forma totalmente hidratada de 8Å. La interestratificación a menudo se revela por un ensanchamiento de la reflexión 001 y no puede analizarse en detalle debido al bajo número de reflexiones observables. En nuestro caso se puede ver cómo aparece una banda muy ancha a 7.58Å.

El fosfato de niobio amorfo, no presenta picos de difracción. Respecto al área superficial, puede cambiar notablemente con los tratamientos térmicos y con el método de síntesis.<sup>88</sup> Se han observado variaciones de entre 8 y 167m<sup>2</sup>/g cuando el fosfato de niobio se preparaba a partir de ácido ortofosfórico o de niobato potásico.



**Figura 39. Difractograma del  $\alpha$ -NbP amorfo.**

<sup>88</sup> Martins R.L., Schtina W. J., Castro F.R., "Texture, surface acidic and catalytic properties of niobium phosphate" *Catal. Today*, **1989**, 5 (4), 483-491.

## 6. Conductividad de la fase gamma y sus derivados.

La conductividad es la capacidad que tiene un medio para permitir el paso a través de él de partículas cargadas, ya sean electrones (en conductores metálicos o semimetálicos) o iones (en disoluciones).

Los materiales pueden agruparse en aislantes o conductores según la facilidad en la conducción de estas partículas a través de ellos. En los materiales aislantes todos los niveles de energía<sup>89,90</sup> se encuentran totalmente completos o vacíos lo que impide la conducción. Por el contrario en los materiales conductores al menos uno de los niveles se encuentra parcialmente vacío. Es posible caracterizar un aislante de acuerdo a la energía interbandas ( $E_g$ ) o bandgap de energía entre el nivel más alto completo y el más bajo vacío.

Cuando la temperatura no es de 0K hay una probabilidad no nula de que algunos electrones abandonen las bandas ocupadas más altas, llamadas bandas de valencia y pasen a ocupar las bandas no ocupadas más bajas o bandas de conducción.

Los sólidos que a  $T = 0K$  se comportan como aislantes pero cuyas energías interbandas permiten que la excitación térmica produzca una corriente observable a temperaturas menores que su punto de fusión se llaman semiconductores.

---

<sup>89</sup> Bott A.W., "Electrochemistry of Semiconductors" *Current Separations*, **1998**, 17(3), 87-91.

<sup>90</sup> a) Sconza A., Torzo G., Viola G., "Experiment of the physics of the PN junction" *Am. J. Phys*, **1994**, 62 (1), 66-70. b) Scannapeico C., Kuroda M.A. "Medición del gap de energía en materiales semiconductores de silicio y germanio".

### 6.1. Semiconductores y electrones de valencia

La importancia tecnológica de los sólidos cristalinos puede relacionarse con sus propiedades eléctricas, ópticas o magnéticas,<sup>91</sup> y a su vez, también se relaciona con la estructura del material y con la distribución de los electrones de valencia de los átomos que la forman. En base a estas estructuras periódicas se fabrican muchos dispositivos de la vida moderna como células solares, LED o algunos tipos de sensores.

Lo más interesante de los sólidos cristalinos es que sus propiedades se pueden modificar o adaptar controlando, mediante la síntesis, la cantidad de defectos o de impurezas en el cristal.

Los electrones de valencia son los que se sitúan en los niveles energéticos atómicos más altos, siendo los responsables de los enlaces. Por lo general, los electrones del interior no se afectan mucho y tampoco los electrones en las subcapas d llenas y en las f.

Las bandas energéticas de mayor interés en los materiales conductores son la banda ocupada de más alta energía, llamada **banda de valencia** y la banda vacía de energía más baja, llamada **banda de conducción**. La diferencia de energía entre ellas es el “**bandgap**” o **energía interbandas**. Esta energía determina las propiedades conductoras del material.

En los metales, la banda de conducción y la de valencia están solapadas, por lo que la banda de conducción puede ocuparse muy fácilmente. En el caso de los aislantes, la energía interbandas ( $E_g$ ) es suficientemente grande como para que los electrones no puedan promocionar desde la banda de valencia a la de

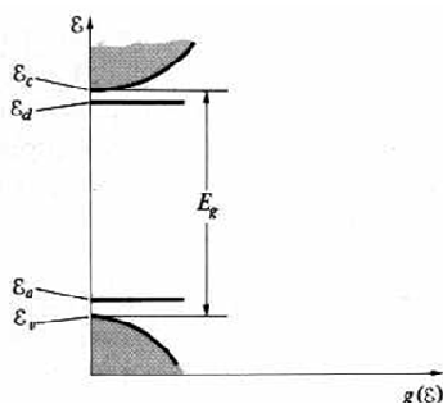
---

<sup>91</sup> <http://www.bnm.me.gov.ar/giga1/documentos/EL002321.pdf>.

conducción y por tanto no puede producirse un proceso de conductividad. La promoción de electrones deja vacantes cargadas positivamente en la banda de valencia, llamadas huecos.

Los aumentos en la conductividad de un material pueden producirse tanto por una excitación de los electrones (térmica o fotoquímicamente) como por un cambio en la estructura (dopaje). El dopaje es la introducción de impurezas en la estructura cristalina de un compuesto con el fin de crear portadores de carga ya sea negativa (con electrones) o positiva (con huecos) y representa un proceso clave en la tecnología de los dispositivos electrónicos basados en los semiconductores.<sup>92</sup> Según el tipo de impureza que se introduzca en la red cristalina se obtendrá un tipo de dopaje u otro.

Las impurezas que aportan densidad de portadores o dadores son átomos con una valencia química mayor que los átomos que conforman el semiconductor, mientras que las impurezas que proveen de huecos a la banda de valencia son átomos con una valencia menor.



**Figura 40.** Nivel de densidad en función de la energía para un semiconductor que contiene impurezas aceptoras y dadoras. El nivel de energía de dadores ( $\epsilon_d$ ) está generalmente muy cerca del mínimo de la banda de conducción respecto al valor de la energía interbandas ( $E_g$ ) y los niveles de aceptores ( $\epsilon_a$ ) están más próximos al extremo de la banda de valencia.

<sup>92</sup> Chen W., Qi D., Gao X., Andrew Thye Shen Wee, "Surface transfer doping of semiconductors" *Progress in Surface Science*, **2009**, 84 279-321.

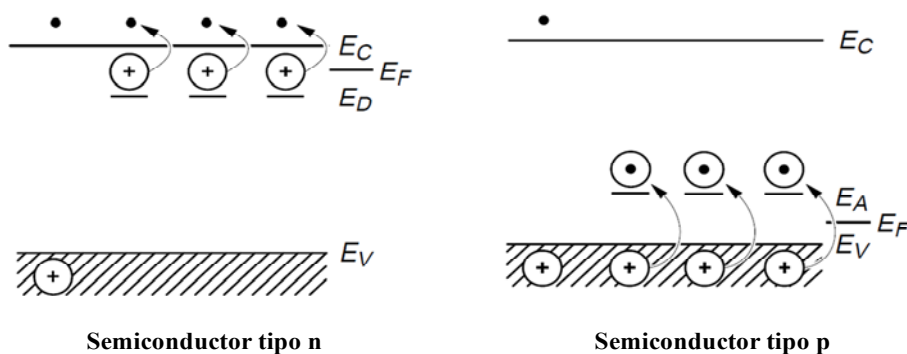
Los semiconductores pueden ser de dos tipos, intrínsecos o extrínsecos, dependiendo de si las impurezas de su estructura se han introducido ahí de forma natural o intencionada respectivamente.

A su vez los semiconductores extrínsecos se dividen en dos tipos:

- Semiconductor tipo “n”: Los portadores de carga mayoritarios son electrones.
- Semiconductor tipo “p”: Los portadores de carga mayoritarios son huecos.

Una de las propiedades más importantes de los semiconductores es el número de electrones por unidad de volumen en la banda de conducción ( $n_c$ ) y el número de huecos por unidad de volumen en la banda de valencia ( $p_v$ ).

Otro concepto muy importante es la energía o nivel de Fermi. La energía de Fermi es el nivel energético en el cual la probabilidad de encontrar un electrón es 0.5. En el caso de un semiconductor intrínseco, el nivel de Fermi se sitúa justo en el medio de la energía interbandas. Los dopajes cambian la distribución de electrones en el sólido y por lo tanto el nivel de Fermi. En el caso de los semiconductores tipo n, el nivel de Fermi cae justo por debajo de la banda de conducción mientras que en el semiconductor tipo p cae justo por encima de la banda de valencia.



**Figura 41. Diagrama esquemático de niveles energéticos en semiconductores tipo n y tipo p.**

Otro de los aspectos que caracterizan a un semiconductor es su flat band potential. Una caracterización precisa de este flatband potential es el eje principal para entender las bandas energéticas de un semiconductor<sup>93</sup>. En el caso de electrodos semiconductores sólidos este flatband puede determinarse mediante medidas de capacitancia (método Mott-Schottky) o mediante variaciones de fotocorriente.

Entre los semiconductores más comunes se encuentran elementos químicos y compuestos, como el silicio, el germanio, el selenio, el arseniuro de galio, el seleniuro de cinc y el telurio de plomo. Hasta el momento el elemento más utilizado como semiconductor en células solares ha sido el silicio. El alto coste en la producción de silicio cristalino, su fragilidad y los límites de eficiencia han motivado la búsqueda de otro tipo de semiconductores.

Otro de los objetivos del presente trabajo consiste en observar las características semiconductoras de la fase  $\gamma$ -ZrP<sup>86b</sup> y modificarlas. En la bibliografía hay muchos ejemplos de distintos tipos de dopaje, algunos de ellos en la fase alpha de fosfato de zirconio y casi ninguno en la fase  $\gamma$ -ZrP. En este trabajo se realizan medidas con la fase  $\gamma$ -ZrP nativa y se intentará llevar a cabo procesos de dopaje con otros metales que sean capaces de inducir cambios en su conductividad como hafnio, selenio, estaño, itrio, niobio y vanadio.

## 6.2. Medida óptica de la energía interbandas

El band gap óptico de un material y el tipo de transición electrónica pueden determinarse y calcularse a partir del espectro de absorción óptica.<sup>94</sup> Cuando un

<sup>93</sup> Roy A.M., De G. C, Sasmal N., Bhattacharyya S.S., "Determination of the flatband potential of semiconductor particles in suspension by photovoltage measurement" *Int. J. Hydrogen Energy*, **1995**, 20(8), 627-630.

<sup>94</sup> Essic J, Mather R. "Characterization of a bulk semiconductor's band gap via a near-absorption edge optical transmission experiment" *Am. J. Phys*, **1993**, 61, 646-649.

semiconductor absorbe fotones de energía mayor que el gap del semiconductor, un electrón es transferido desde la banda de valencia a la banda de conducción ocurriendo un abrupto aumento de la absorbancia del material a la longitud correspondiente a la energía band gap del material<sup>95,96</sup>.

Para ello es necesario llevar a cabo las medidas de reflectancia difusa de la muestra. Para estas medidas la función de Kubelka –Munk, definida por la Ecuación 4 puede usarse como una aproximación del coeficiente de absorción óptica

$$KM = F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

***Ecuación 4. Kubelka-Munk.***

Donde R es la reflectancia difusa.

Para una muestra semiconductor esta función puede usarse para obtener el gráfico de Tauc representando  $[F(R) \cdot hv]^n$  frente a  $hv$  para determinar el valor del gap de energía<sup>97</sup> y el tipo de transición.

Del análisis de la región libre de interferencias del espectro de transmisión es de dónde se obtienen fundamentalmente los valores de las magnitudes físicas, coeficiente de absorción ( $\alpha$ ), gap óptico ( $E_g^{opt}$ ) y coeficiente de extinción ( $k$ ).<sup>98</sup>

<sup>95</sup> Restrepo G., Valencia S., Marín J.M. “Study of the Bandap of synthesized titanium dioxide nanoparticles using the sol-gel method and a hydrothermal treatment” *The Open Materials Science Journal*, **2010**, 4, 9-14.

<sup>96</sup> Radecka M., Rekas M., Trenczek-Zajac A., Zakrzewskab K., “Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO<sub>2</sub> photoanodes in water photolysis” *J. Power Sources*, **2008**, 181, 46-55.

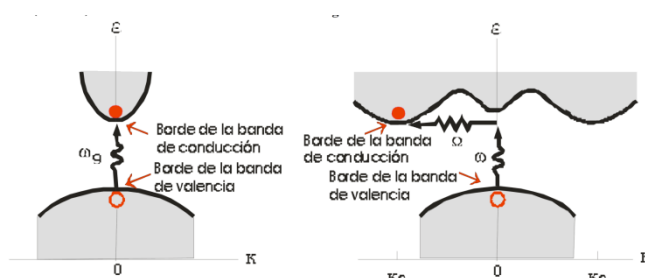
<sup>97</sup> Ferrer, I.J., Ares, J.R., Clamagirand J.M, Barawi M., Sánchez C., “Optical properties of titanium trisulfide (TiS<sub>3</sub>) thin films” *Thin Solid Films*, **2012**, in press .

<sup>98</sup> González-Leal J.M. et al. “Caracterización óptica de películas delgadas de Ge<sub>40</sub>Se<sub>60</sub> amorfo a partir de medidas de transmisión”. *Opt. Pur. Apl.* **1996**, 29(1), 41-51.



El valor de la energía interbandas se deduce del corte entre la aproximación lineal del abrupto aumento de la KM y el eje de las abscisas.

El tipo de transición viene determinado por el coeficiente  $n$  que puede ser  $\frac{1}{2}$  para transiciones permitidas directas y 2 si son indirectas.<sup>99</sup>



**Figura 42. Diagrama E-k mostrando transiciones ópticas directa (izquierda) e indirecta (derecha).**

## 7. Caracterización de los materiales. Técnicas de análisis

Una vez vistas las interesantes aplicaciones que tienen los materiales laminares y, en particular, los derivados de  $\gamma$ -ZrP, hay que atender a las técnicas analíticas para describirlos. En el estudio de materiales sólidos las técnicas analíticas son en ocasiones tan determinantes en la investigación como el diseño de los productos y la síntesis en sí. A continuación se presentan algunas de las técnicas utilizadas en el desarrollo del trabajo recogido en esta memoria.

### 7.1. Difracción de Rayos X de policristal

La difracción de rayos X en polvo<sup>100</sup> es, sin duda, una de las técnicas más útiles en el estudio de fosfatos de zirconio. Sólo la fase  $\alpha$ -ZrP ha podido ser

<sup>99</sup> Bhatt R., Ganesamoorthy S., Bhaumik I., Karnal A.K., Gupta P.K. "Optical bandgap and electrical conductivity studies on near stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> crystals prepared by VTE process" *J. Phys. Chem. Solids*, **2012**, 73, 257–261.

aislada como monocristal, por lo que el desarrollo de la química de estos sólidos (el ejemplo más claro es  $\gamma$ -ZrP) se ha relacionado muy estrechamente con el progreso de esta técnica. La elucidación estructural completa de un material supone un gran esfuerzo y no todos los materiales son lo suficientemente cristalinos como para ser analizados. No obstante, espectros más sencillos, como los obtenidos rutinariamente con los materiales preparados, indican las distancias interlaminares de los sólidos sintetizados, lo que ya es un dato muy valioso para evaluar las características del sólido obtenido.

Aunque el material no cristalice como monocristal o microcristales, todo el tiempo empleado en aumentar la calidad de la muestra policristalina es bien invertido. Todos los pasos siguientes dependerán de la calidad de los datos y éstos, a su vez, dependen en gran manera de la calidad de la muestra.

Desgraciadamente, la cristalinidad de los derivados de  $\gamma$ -ZrP obtenidos en este trabajo no es suficiente como para poder determinar su estructura por difracción de rayos X en polvo.

La muestra se bombardea con rayos X (0,01 hasta 10 nanómetros de longitud de onda), así los rayos difundidos interfieren entre ellos, y la intensidad de difracción presente es máxima en tal dirección.

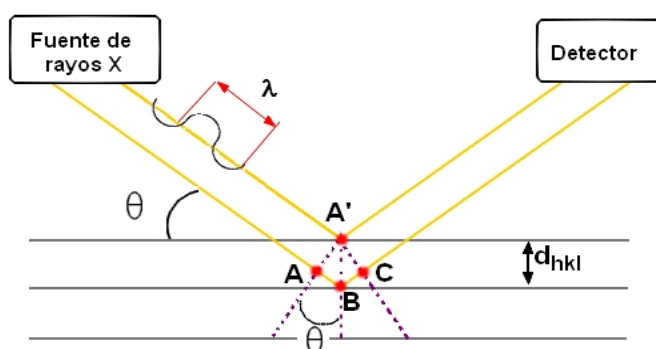
Los estudios realizados por W.L. Bragg sugieren que la reflexión de los rayos X puede observarse solamente cuando las condiciones de una interferencia constructiva (ondas de fase) están reunidas. Eso significa que las ondas en fase a la fuente, van a estar en fase al detector si la diferencia de distancia recorrida por

---

<sup>100</sup> a) Jenkins, R.; Zinder, R.L., "Introduction to X-ray powder diffractometry". *Chemical analysis: a series of monographs on analytical chemistry and its applications*, Vol 138, John Wiley & Sons, New York, **1996**. b) Clearfield, A.; Poojary, D., "Application of X-ray powder diffraction techniques to the solution of unknown crystal structures". *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 30, 414.

los rayos cuando encuentra a un sólido debe ser igual a un múltiplo entero de la longitud de onda.

En el esquema de la Figura 43 puede observarse la relación:  $AB + BC = n \lambda$  y como  $ABA'$  y  $BCA'$  son dos triángulos rectángulos, tenemos  $AB = BC = d_{hkl} \sin(\theta)$

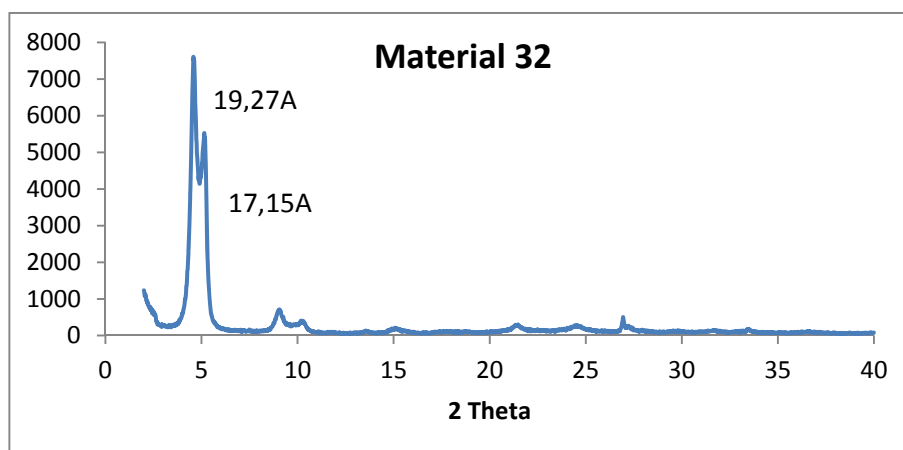


**Figura 43.** Representación esquemática del principio de la difracción de Rayos X.

La mezcla de las dos relaciones da la ecuación de Bragg:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin(\theta)$$

Eso permite calcular la distancia interlaminar ( $d_{hkl}$ ) conociendo la longitud de onda ( $\lambda$ ) y el ángulo ( $\theta$ ) para la que se obtiene la máxima de intensidad.



**Figura 44.** Difractograma de la fase  $\gamma$ -ZrP.

En la Figura 44 se muestra el difractograma típico de uno de los materiales obtenidos, en el que se representa el ángulo doble de incidencia en el eje de abscisas y en las ordenadas la intensidad de la señal. Pueden observarse dos espaciados distintos que pueden corresponder a la distancia interlaminar entre dos láminas de fosfato de zirconio que albergan el complejo de rutenio con una disposición ligeramente diferente.

## 7.2. Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido

La resonancia de sólidos resulta fundamental actualmente en el estudio de materiales.<sup>101</sup> Existen numerosos trabajos dentro del campo de los fosfatos laminares que utilizan esta técnica.<sup>102</sup> Cabe destacar, a pesar del tiempo transcurrido, la importancia del trabajo publicado por Clayden, que, a falta de la determinación exacta de la estructura de  $\gamma$ -ZrP, planteó por primera vez la existencia de dos fosfatos con distinta coordinación en este producto.

En la resonancia en estado sólido se usan muestras en polvo, esto es, muestras que contienen numerosos microcristales en diferentes orientaciones. Las interacciones nucleares de spin dependen de la orientación del cristal, por lo que se denominan anisotrópicas. Como resultado de esta dependencia, los espectros de resonancia en sólido presentan líneas muy anchas, pues cada una de las diferentes orientaciones de los microcristales genera una frecuencia diferente (y un diferente

---

<sup>101</sup> a) Ripmeester, J.A.; Ratcliffe, C.I., "Applications of Solid-State NMR spectroscopy to the study of crystalline materials", *Mathematical and Physical Sciences*, **1999**, 503. b) Davies, J.E.D.; Ripmeister J.A. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Pergamon Ed.: New York, **1996**. Vol 8, Cap. 8.

<sup>102</sup> a) Morgan, K.R.; MacLachlan, D.J., "<sup>31</sup>P solid-state NMR studies of the structure of amine-intercalated  $\alpha$ -zirconium phosphate. Tritation of  $\alpha$ -zirconium phosphate with n-propylamine and n-butylamine". *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 3458. b) Carlino, S.; Hudson, M.J., "High-resolution solid-state magic-angle spinning nuclear magnetic resonance studies on the layered antimony hydrogen phosphate". *Solid State Ionics*, **1997**, 99, 103. c) Harris, K.D.M.; Bach-Vergés, M.; Kitchin, S.J.; Hix, G.B., "Dynamic properties of the guest molecules in the pyrazine/ $\alpha$ -zirconium phosphate intercalation compound: a multinuclear solid-state NMR study". *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 2656.

desplazamiento químico). Este ensanchamiento de las señales puede ocultar información sobre señales asignables a dos centros de muy similar desplazamiento químico. Es necesario, por tanto, aplicar técnicas que incrementen la resolución de los espectros.<sup>103</sup>

El giro de ángulo mágico (MAS, del inglés *Magic Angle Spinning*), se usa rutinariamente en la mayor parte de los espectros de RMN en estado sólido, pues elimina los efectos de la anisotropía y los efectos de acoplamientos dipolares heteronucleares. En los espectros realizados en disolución, estos efectos se observan en pocas ocasiones. El rápido giro que experimentan las moléculas en disolución proporciona una homogenización rápida del momento dipolar generado en cada molécula al aplicar el campo magnético. En el estado sólido, el giro rápido de la muestra cuando se realiza el experimento sustituye con eficacia el movimiento de las moléculas en disolución.

La polarización cruzada se utiliza habitualmente para obtener información acerca de la disposición relativa de los átomos y para observar núcleos poco activos, como  $^{13}\text{C}$ . La escasa abundancia de  $^{13}\text{C}$  implica que la proporción señal-ruido es muy mala. Además, en los tiempos de relajación de los núcleos poco abundantes es muy baja, pues las interacciones dipolares homonucleares que estimulan la relajación están ausentes en la mayoría de los casos y la relajación heteronuclear es mucho menos efectiva. Esto significa en la práctica tener que dejar largos tiempos de relajación entre pulsos consecutivos, incrementando en gran medida el tiempo necesario para obtener un espectro.

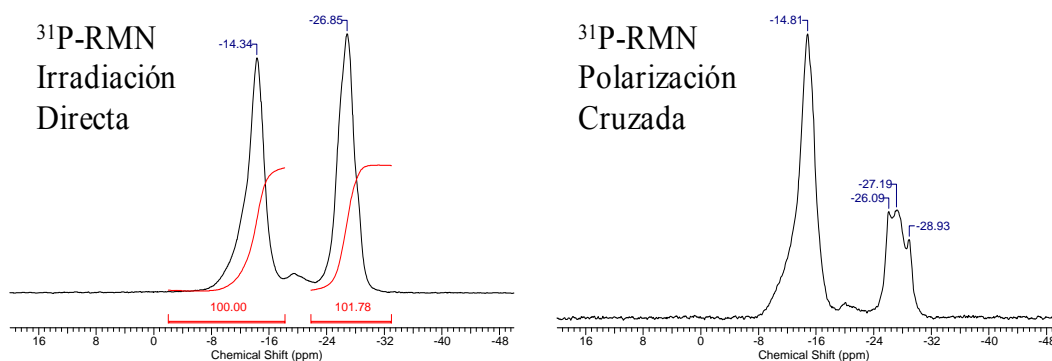
En los espectros con polarización cruzada, existe una interacción dipolar entre  $^1\text{H}$  y el núcleo que se desee observar, de modo que la magnetización del

---

<sup>103</sup> Duer, M.J., editor, "Solid-State NMR spectroscopy. Principles and applications". Blackwell Science, Oxford, **2002**.

átomo X se realiza a través de los protones cercanos, de modo que estos núcleos  $X \cdots H$  ven incrementada su intensidad con respecto a un espectro normal. Esto proporciona información muy valiosa sobre la orientación espacial de los átomos.

Siguiendo con una muestra del material problema anteriormente analizada mediante difracción de rayos x de polvo, se registran los espectros de resonancia magnética de fósforo en estado sólido. Según el análisis se haga mediante técnicas de irradiación directa o polarización cruzada, se obtienen dos espectros con distintas intensidad de las señales.

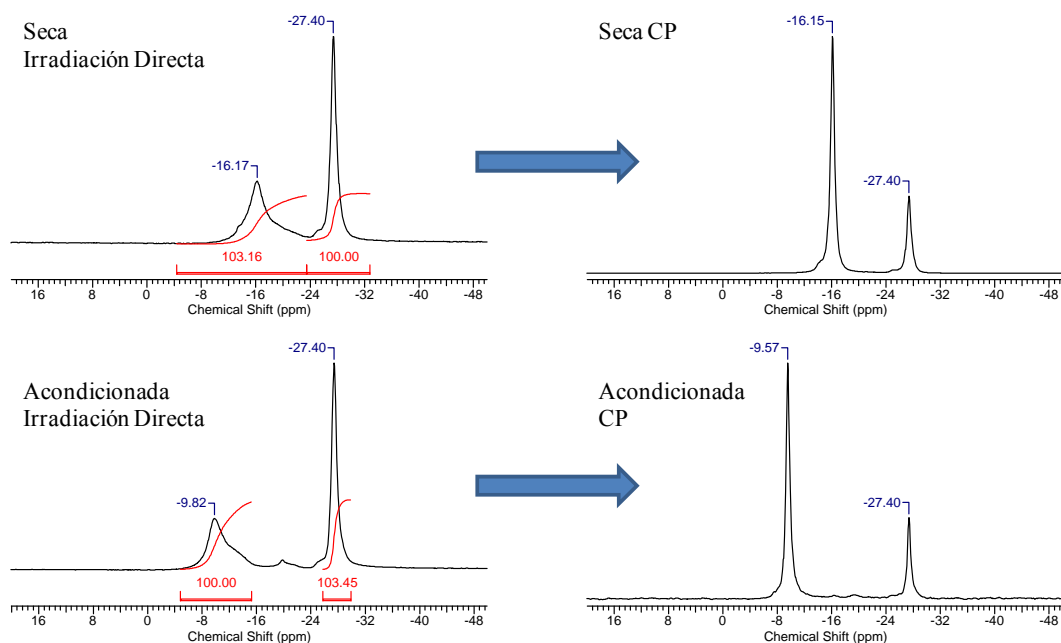


**Figura 45. Espectros de  $^{31}\text{P}$ -RMN de sólidos del material 32.**

En ambos espectros se observan dos señales correspondientes a los dos tipos de fosfatos de la fase  $\gamma\text{-ZrP}$ . En los espectros de irradiación directa las señales son integrables y proporcionales a la cantidad de fosfatos a los que pertenecen. Además puede observarse cómo la señal de los fosfatos intercambiables, que son los que interaccionan con las moléculas de agua, aumenta en intensidad en el espectro con polarización cruzada como era de esperar. En este caso las señales ya no son integrables ya que su intensidad no depende del átomo irradiado sino de los que se disponen en su entorno.

Como en este caso concreto el compuesto orgánico está introducido entre las láminas mediante reacciones de intercalación sólo hay dos señales de fósforo. En los casos en los que los compuestos orgánicos se introducen mediante reacciones de intercambio topotático la señal de los fosfatos intercambiables disminuye en la misma proporción en la que aparece una tercera señal correspondiente al fosfonato orgánico.

Por otra parte en los espectros de  $^{31}\text{P}$ -RMN se observan también diferencias de desplazamiento según el nivel de hidratación de los materiales. Tanto en los espectros de Irradiación directa como en los de polarización cruzada, la señal de los fosfatos intercambiables, que son los que interaccionan con las moléculas de agua, se apantalla a medida que la muestra está más hidratada.



**Figura 46. Espectros de  $^{31}\text{P}$ -RMN en estado sólido de la fase  $\gamma$ -ZrP mediante irradiación directa y polarización cruzada de la muestra seca y acondicionada en atmósfera de 90% de humedad relativa.**

### 7.3. Análisis elemental

El análisis elemental CNHS es uno de los métodos más simples para inferir la fórmula molecular del sólido intercalado o intercambiado con una molécula orgánica.

Se basa en la combustión instantánea y completa de la muestra transformándola en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>, que son arrastrados con helio como gas portador hasta unos sensores individuales y selectivos para CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y SO<sub>2</sub> por celdas de infrarrojos. Estos sensores aseguran una medición libre de interferencias y rápida, al realizarse al mismo tiempo que se está produciendo la combustión. Posteriormente, se eliminan esos gases para poder medir el nitrógeno por termoconductividad diferencial.

En el caso concreto del microanálisis o análisis elemental del material problema que estamos utilizando como ejemplo, es útil para corroborar la presencia de carbono, nitrógeno y azufre, en su caso, confirmando así la introducción del complejo de rutenio y útil para cuantificar la cantidad de compuesto orgánico introducido en ella.

**Tabla 3. Resultados de las medidas del análisis elemental de la forma amónica e hidrolizada de la fase  $\gamma$ -ZrP.**

		%C	%H	%N
<b>Material 32</b>	<b>1ª Medida</b>	15.37	2.99	2.49
	<b>2ª Medida</b>	15.08	2.76	2.99



#### 7.4. Modelización molecular

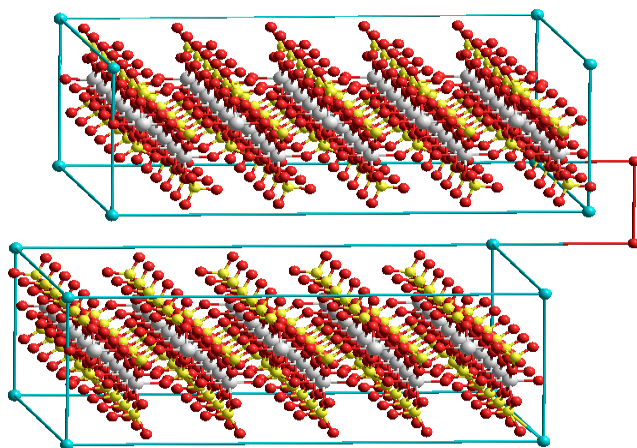
Una de las grandes ventajas que presenta el  $\gamma$ -ZrP como base para la preparación de materiales supramoleculares es que la matriz inorgánica permanece casi inalterada tras las reacciones de intercalación e intercambio. Dada la imposibilidad de determinar exactamente su estructura por la técnica de difracción de rayos X en la mayor parte de los casos, la modelización molecular permite estudiar con detenimiento los materiales obtenidos, comprendiendo su comportamiento y estructura de un modo muy aproximado.<sup>104</sup>

La modelización molecular alude a la generación, manipulación y/o representación de estructuras moleculares reales y sus propiedades físico-químicas asociadas.<sup>105</sup> La aplicación de esta técnica en Química de Materiales ha sido empleada desde hace tiempo. Sin embargo, esta metodología no se ha generalizado hasta hace relativamente poco, cuando el avance de la tecnología y el abaratamiento de los precios de los ordenadores lo han hecho posible. El objetivo de la modelización molecular de un material es predecir su estructura para, a partir de ella, poder inferir sus propiedades o explicar los datos obtenidos en las medidas experimentales.

---

<sup>104</sup> a) Alberti G.; Grassi A.; Lombardo G.M.; Pappalardo G.; Vivani R., "Derivation of force field parameters, and force field and quantum mechanical studies of layered  $\alpha$  and  $\gamma$ -zirconium phosphates". *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4249. b) Alberti G.; Lombardo G.M.; Pappalardo G.C.; Vivani R., "Modeling and analysis of the X-ray powder diffraction structure of  $\gamma$ -zirconium phosphates pillared with butyl chains through molecular dynamics simulations". *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 295. c) Amicangelo J.C.; Rosenthal G.L.; Leenstra W.R., "Molecular modeling of interlayer catalytic sites for aniline polymerization in a zirconium mixed phosphonate phosphate". *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 390.

<sup>105</sup> a) Young D., "Computational Chemistry. A practical guide for applying techniques to real world problems". Wiley Interscience, John Wiley & Sons, New York, **2001**. b) Tse J.S. "Molecular modelling and related computational techniques". *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol 8, Cap. 15, Davies, J.E.D.; Ripmeister, J.A., editores, Pergamon Press, New York, **1996**.



*Figura 47. Modelo molecular de dos láminas de fase  $\gamma$ -ZrP.*

En nuestro caso concreto, se utilizó el programa Hyperchem, que permite dibujar moléculas y rotarlas en el espacio. Además, se pueden calcular distancias, ángulos de enlace y energías y optimizar la geometría de la molécula en el estado de mínima energía mediante diversos métodos de cálculo, tanto de mecánica clásica como mecanocuánticos.

En una primera aproximación se optimiza la geometría del complejo que luego se introduce entre un modelo laminar ya preparado y se calcula el estado de mínima energía del material.

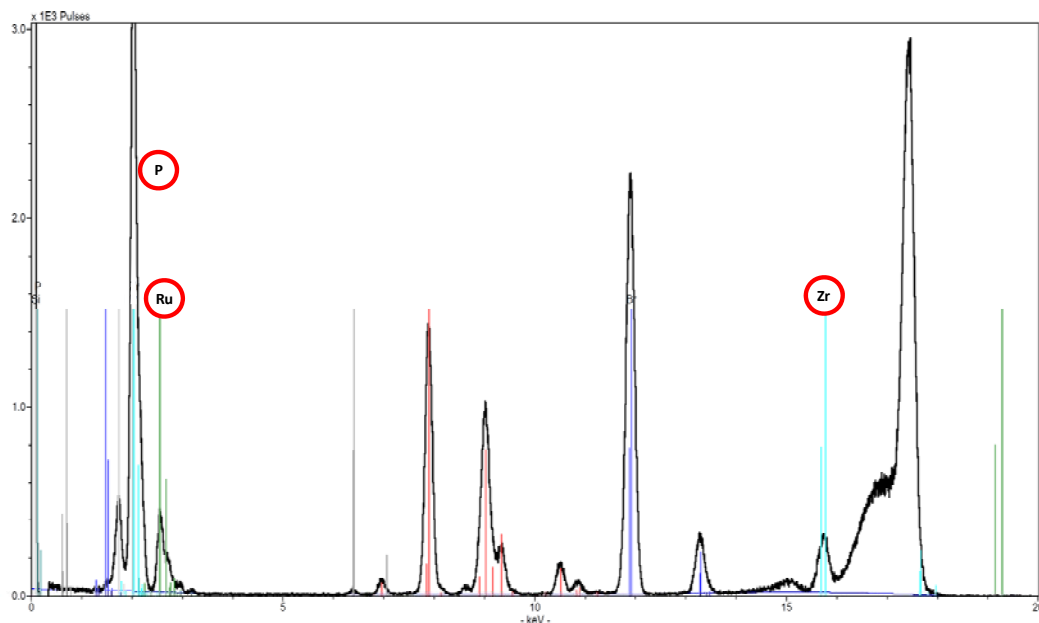
### **7.5. Fluorescencia de rayos X de reflexión total**

La técnica de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF) se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia de rayos X generados después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X. Los átomos presentes en la muestra analizada son excitados y los electrones de las capas internas saltan a niveles de energía superiores. Los electrones de otras capas minimizan su energía ocupando los huecos electrónicos que quedan libres, de modo que la energía asociada a dichas transiciones se re-emiten en forma de

fotones. A estas emisiones se las conoce como *emisiones de fluorescencia* o *radiación secundaria* y muestran una energía característica del átomo que las genera y una intensidad que es proporcional a la concentración de dicho átomo en la muestra. El resultado es un espectro de dispersión de energía, donde aparecen *simultáneamente* todas las líneas asociadas a los elementos químicos presentes. Analizando la posición de los máximos de intensidad, se identifican los elementos presentes y se puede realizar un análisis cualitativo. Cuando se integran las señales de los elementos presentes se obtienen sus proporciones másicas y añadiendo un elemento patrón de concentración conocida se puede obtener la cuantificación de dichos elementos y así realizar un análisis cuantitativo.

La TXRF es capaz de analizar cualitativa y cuantitativamente 75 elementos comprendidos entre el Si ( $Z=14$ ) y el U ( $Z=92$ ) tanto a nivel de mayoritarios (% wt) como de elementos traza (ppb) dentro de un rango dinámico de  $10^5$ . Esta técnica es capaz de analizar muestras líquidas y sólidas, previa molienda y suspensión o mediante una digestión ácida previa. No presenta efectos de matriz ni de memoria. Es una técnica microanalítica: las cantidades de muestra necesarias para realizar un análisis cualitativo o de proporciones másicas se encuentra en el orden de los microlitros para líquidos y de los miligramos para sólidos. Para un análisis cuantitativo convencional es necesaria una cantidad mínima de 1 mL de muestra líquida y 10 mg de muestra sólida.

Cuando la muestra se analiza mediante TXRF se obtiene un espectro como el de la Figura 48 donde se representa la energía en (keV) en el eje de abscisas y la intensidad en el de las ordenadas.



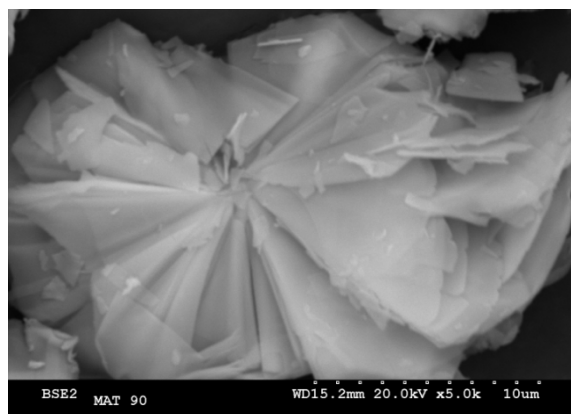
*Figura 48. Espectro TXRF del Material utilizado como ejemplo.*

Como se ha mencionado anteriormente, mediante el análisis de la integral de las señales de los elementos y de un patrón añadido puede obtenerse la proporción másica de cada uno de ellos respecto del patrón y así cuantificarlos. De esta forma la fluorescencia de rayos X por difracción total corrobora y complementa el análisis elemental y además relaciona la parte orgánica del material con la inorgánica formada por fósforos y zirconios.

## **7.6. Microscopía electrónica de barrido SEM (Scanning Electron Microscope)**

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento que permite la observación y caracterización de materiales inorgánicos y orgánicos por el estudio de superficies. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características.

En el analizador por dispersión de energía de rayos X la radiación utilizada son los rayos X característicos que emite la muestra como resultado del bombardeo de electrones. El análisis de esta radiación proporciona una información analítica sobre la composición del total o de zonas de la muestra de hasta unas cuantas micras de diámetro.



*Figura 49. Imagen MEB de la fase  $\gamma$ -ZrP.*

La preparación de las muestras consiste en la deposición sobre un portamuestras especial con una superficie de polímero adherente. Posteriormente se procede a la metalación de las muestras con oro para evitar su recalentamiento tras el bombardeo de electrones y aportarle propiedades conductoras a la muestra. La cantidad de muestra necesaria no excede los 10 mg pero no se recupera el material debido a la metalación. Después del proceso de metalación se hace un barrido con un haz de electrones acelerados que viajan a través de un cañón. Por último un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, mostrando figuras en tres dimensiones.

La microscopia electrónica de barrido sirve para ver la disposición y estructura del material a un nivel prácticamente imperceptible para el ojo humano. En la Figura 49 puede observarse la fase  $\gamma$ -ZrP nativa a partir de la cual se prepararán todos los materiales. El registro de las imágenes de los materiales preparados con ella permitirá observar si el material mantiene la disposición laminar.

### 7.7. Análisis térmico: TGA y DSC

Los análisis térmicos consisten en el estudio de la evolución de las propiedades de una muestra o compuesto cuando es sometida a un calentamiento a alta temperatura de forma controlada. La descomposición térmica de los materiales aporta información muy interesante sobre su estructura y el comportamiento y estabilidad de las moléculas en su interior.

En los fosfatos de zirconio hay algunos estudios basándose en esta técnica<sup>106</sup> y la mayor parte de estos estudios presentan el análisis térmico de los materiales descritos como una valiosa fuente de información. En este caso se han utilizado dos técnicas de análisis térmico, el análisis termogravimétrico (de sus iniciales en inglés TGA, *Thermal Gravymetric Analysis*) y la calorimetría diferencial de barrido (de sus iniciales en inglés, DSC, *Differential Scanning Calorimetry*).

La TGA mide la cantidad y la velocidad del cambio de peso de una muestra en función de la temperatura y/o del tiempo en una atmósfera controlada. De manera general, permite realizar medidas para determinar la composición de los materiales y predecir su estabilidad a temperaturas de hasta 1000 °C. Esta técnica puede caracterizar materiales que presentan pérdida o ganancia de peso debido a la descomposición, oxidación o deshidratación.

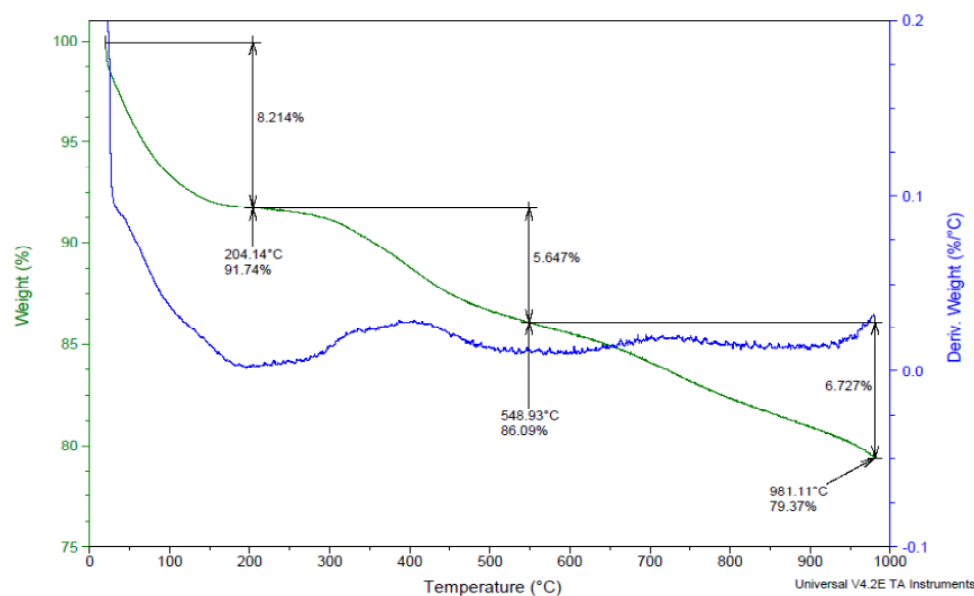
Por otra parte, la DSC mide la diferencia de temperatura entre una muestra y una referencia interna en función del tiempo y de la temperatura. Permite el

---

<sup>106</sup> a) Szirtes, L.; Rajeh, A.O., "Thermal decomposition of organic derivatives or crystalline zirconium phosphate". *J. Therm. Anal.*, **1991**, 37, 557-564. b) Szirtes, L.; Rajeh, A.O., "Thermal decomposition of organic derivatives of crystalline zirconium phosphate. III. Thermal decomposition of diethylene glycol, benzyl alcohol and benzylamine intercalates of zirconium phosphate". *J. Therm. Anal.*, **1991**, 37, 777-786. c) Szirtes, L.; Szeleczy, A.M.; Rajeh, A.O.; Shakshooki, S.K., "Thermoanalytical investigations of several layered zirconium salts and their derivatives". *J. Therm. Anal.*, **1998**, 53, 905-921.

estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica como puede ser la determinación de calores específicos, puntos de ebullición y cristalización, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden. En general, la DSC puede trabajar en un intervalo de temperaturas que va desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta unos 600 °C. Por esta razón esta técnica de análisis se emplea para caracterizar aquellos materiales que sufren transiciones térmicas en dicho intervalo de temperaturas.

En la Figura 50 se observa el análisis termogravimétrico del material problema. Estos análisis suelen realizarse hasta 600°C normalmente, temperatura suficientemente alta para asegurar la estabilidad de los materiales preparados con este soporte, pero pueden llevarse a cabo a temperaturas mucho más altas.



**Figura 50. TGA representativo del material 32.**

Una vez realizados todos los análisis puede hacerse un estudio del material preparado en base a todos los datos obtenidos. En primer lugar, el difractograma de Rayos X da una idea de la distancia interlaminar del material. Este valor, sustancialmente mayor al de la fase  $\gamma$ -ZrP de partida, sirve para corroborar que el complejo orgánico se dispone entre las láminas de la matriz. Este análisis además verifica si la distancia es suficientemente grande como para que el complejo esté dentro de las láminas. Estos datos pueden ser apoyados con las técnicas de modelización molecular, que al minimizar la energía, representa un modelo cuya distancia interlaminar debería corresponderse con los datos obtenidos mediante difracción de rayos X de polvo. Por otra parte, el análisis elemental es válido para cuantificar la cantidad de materia orgánica que tiene el material y el análisis mediante fluorescencia de Rayos X relaciona esta cantidad de compuesto orgánico con la parte inorgánica del material formada por zirconios y fósforos.

La resonancia magnética en estado sólido de fósforos es de ayuda a la hora de cuantificar los tipos de fósforos presentes en el material y para observar, en el caso, el porcentaje de intercambio producido.

Finalmente el análisis termogravimétrico y la calorimetría diferencial de barrido ofrecen datos sobre la temperatura que pueden soportar los materiales sin sufrir ninguna transformación, algo que, como se verá más adelante, será de importancia vital a la hora de preparar los dispositivos solares.

Con todos los materiales perfectamente estudiados y caracterizados estamos en disposición de empezar a hacer medidas con ellos.



## OBJETIVOS



El objetivo general de esta Tesis Doctoral es el diseño químico de materiales activos para la conversión de la energía lumínica en energía química, por medio de la construcción de células solares y de dispositivos para la ruptura fotoquímica del agua.

Más concretamente, este objetivo se materializará mediante la preparación de materiales laminares inorgánicos basados en el fosfato de zirconio, que contengan especies orgánicas activas para 1) la construcción de células solares sensibilizadas por colorantes y 2) su aplicación para la ruptura fotoquímica del agua.

Como se ha mencionado en la introducción, la mayor parte de las células solares sensibilizadas por colorantes utilizan óxido de titanio como semiconductor, habiéndose alcanzado un límite de eficiencias que parece muy difícil de superar aun habiendo mejorado mucho las propiedades de los colorantes. Por tanto, un objetivo general muy importante de esta Tesis Doctoral es sentar las bases científico-técnicas apropiadas para poner a prueba a los materiales laminares como una posible alternativa al óxido de titanio.

En los siguientes capítulos se explicará con detalle cómo estos objetivos se han cumplido mediante el desarrollo de los siguientes hitos experimentales:

- Preparación de la fase  $\gamma$ -ZrP, matriz inorgánica en la que se basarán el conjunto de materiales, en condiciones más rápidas y utilizando técnicas de microondas.

- Incorporación de moléculas orgánicas sencillas que puedan actuar como dador y aceptor electrónicos para preparar materiales basados en la fase  $\gamma$ -ZrP, capaces de reproducir el proceso de separación de cargas en el interior de las láminas.

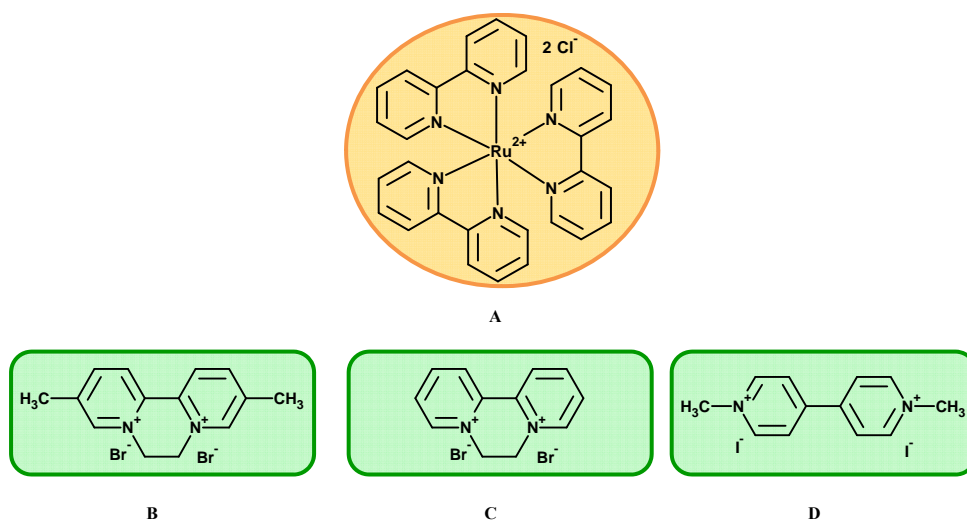
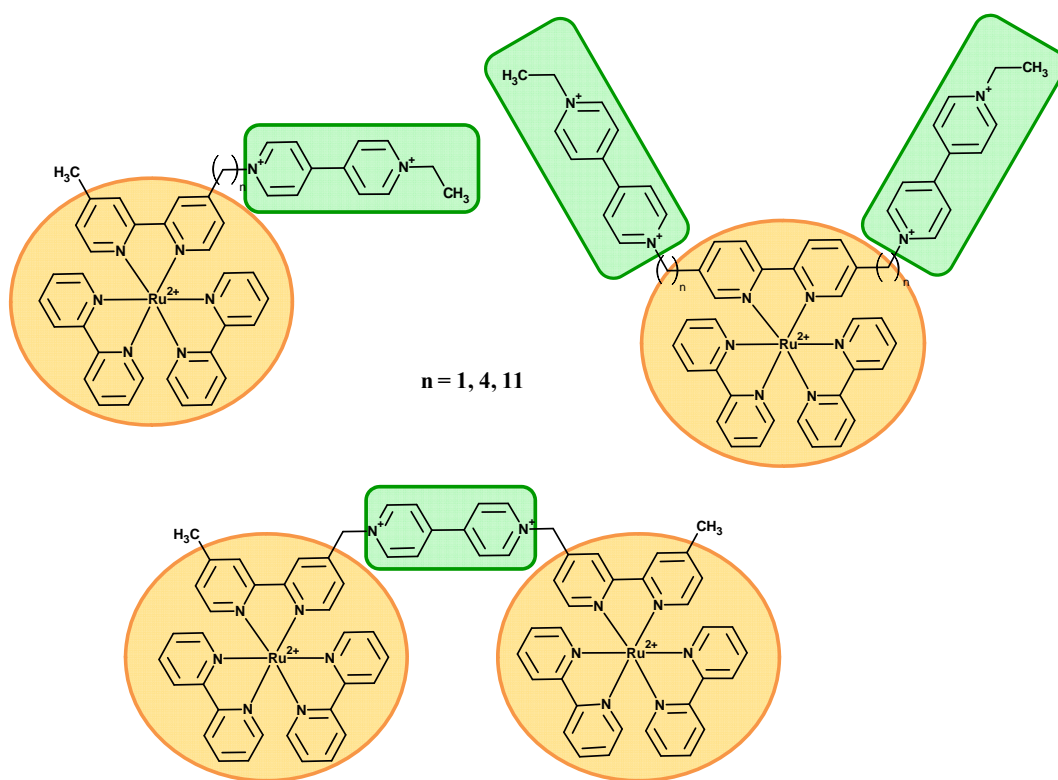


Figura 51. a) Complejo  $[Ru(bipy)_3]Cl_2$ , b) Metildiquat c) Diquat, d) Paraquat.

- Síntesis de diadas orgánicas que regularicen la disposición de dichos compuestos orgánicos en el interior de las láminas y sean capaces de controlar la cantidad de especie aceptora y donadora de electrones introducidas entre las láminas. Estas diadas podrán ser de distintos tipos según el número de dadores y aceptores electrónicos que las formen.



**Figura 52.** *Diferentes tipos de diada cuya síntesis se propone en esta memoria.*

- Preparación de materiales híbridos órgano-inorgánico basados en la fase  $\gamma$ -**ZrP** con estas diadas mediante procesos de intercalación e intercambio topotáctico.
- Caracterización de los distintos materiales, preparación y medida de dispositivos solares.

En la realización, estudio y comprensión de estos resultados se llegó a la conclusión de que la matriz de fosfato de zirconio, lejos de ser un soporte inerte, jugaba un papel importante en el mantenimiento de la separación de cargas fotoinducida que tenía lugar entre las especies orgánicas fotoactivas. Este hecho nos llevó a la necesidad de redefinir nuestras investigaciones para determinar las

propiedades semiconductoras del fosfato de zirconio y el modo como éstas podían modificarse.

Los nuevos objetivos se han cumplido mediante el desarrollo de los siguientes experimentos adicionales:

- Determinación de las características electrónicas de la fase  $\gamma$ -ZrP para intentar aumentar su carácter semiconductor. Esto incluye la caracterización de su estructura electrónica mediante métodos electro y fotoquímicos, como las medidas de voltamperometría, Mott-Schottky y reflectancia difusa, entre otras.
- Una vez realizado dicho estudio, el siguiente objetivo será intentar obtener un material basado en fase  $\gamma$ -ZrP dopado con distintos elementos para reducir la energía interbandas que la de la propia fase  $\gamma$ -ZrP nativa, que es demasiado grande.
- Finalmente y una vez logrado un material con las características deseadas se llevará a cabo su estudio como fotocatalizador en medidas de ruptura del agua por acción de la luz solar.

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## CAPÍTULO 1: SÍNTESIS DE LOS SENSIBILIZADORES

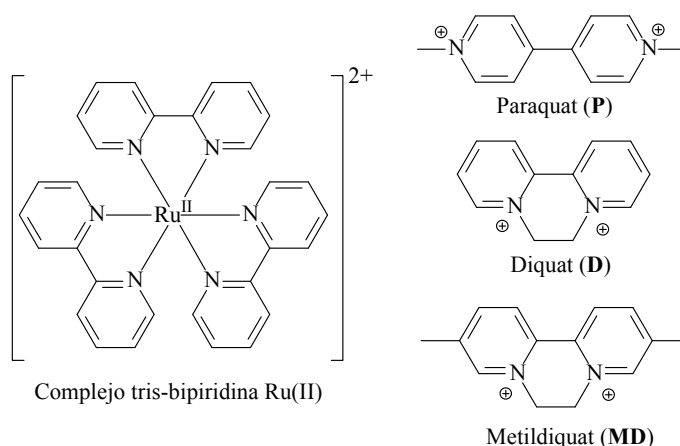




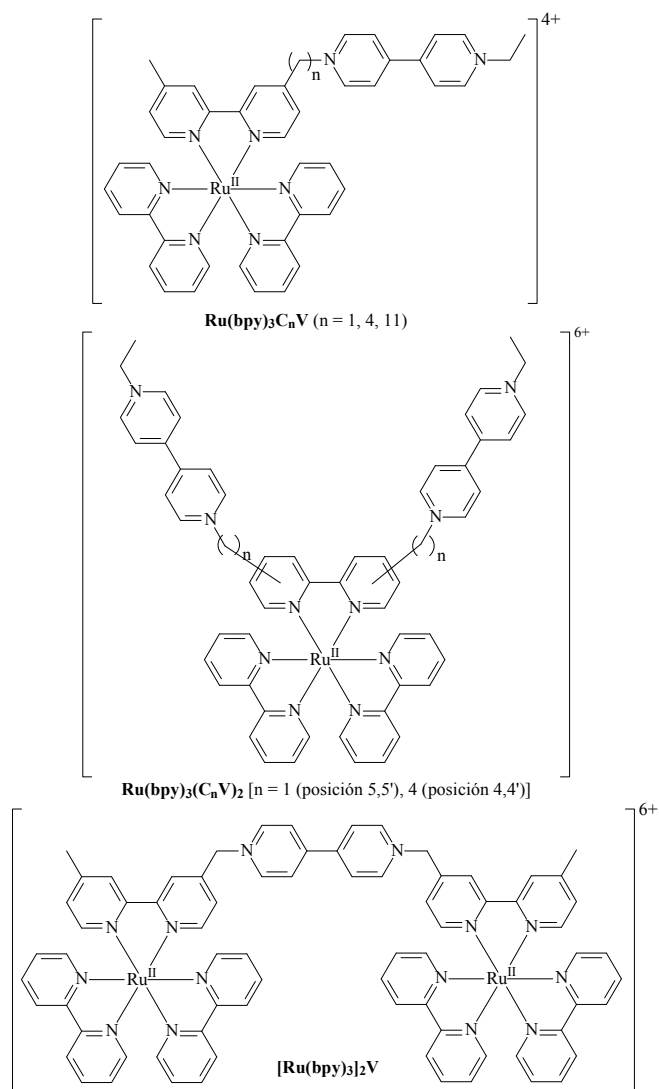
## 1. PREPARACIÓN DE LOS SENSIBILIZADORES ORGÁNICOS

El objetivo primordial de esta Tesis Doctoral, enmarcada en el ámbito de la química sostenible, es el estudio de las propiedades como células solares sensibilizadas por colorante (DSSC de las siglas en inglés *Dye-Sensitized Solar Cells*) de los materiales híbridos órgano-inorgánicos preparados en ella. En el proceso de preparación de las DSSC es necesario disponer de las especies fotosensibles donadoras de electrones adecuadas, así como de las correspondientes especies capaces de aceptar los electrones cedidos. Ambas entidades moleculares se sustentarán en el soporte inorgánico constituido por las sales laminares de fosfato de zirconio.

La opción más sencilla es la intercalación simultánea del complejo  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  como dador fotosensible de electrones y de los viológenos paraquat (**P**), diquat (**D**) y metildiquat (**MD**) representados en la Figura 53, como especiesceptoras de electrones.



**Figura 53.** Dador y aceptores de electrones más sencillos utilizados en esta memoria (los contraiones halógenos se han omitido).



**Figura 54. Diadas y triadas sintetizadas en esta memoria (los contraiones se han omitido).**

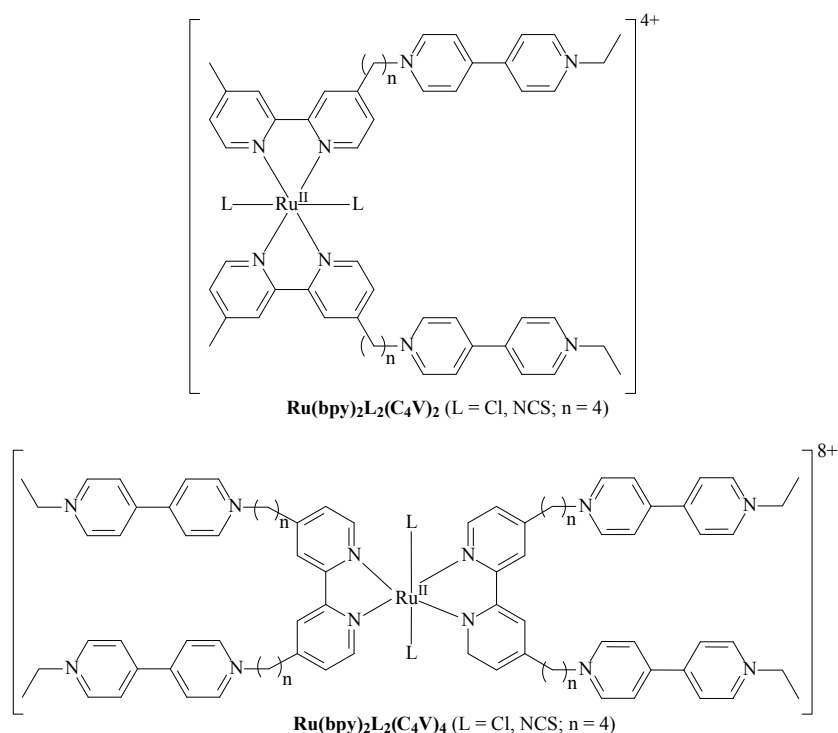
Los viológenos son uno de los aceptores de electrones más utilizados<sup>86,107</sup> en procesos de transferencia electrónica. Su estructura de tipo bipyridinio les permite aceptar hasta dos electrones.<sup>108</sup> Por su parte, las propiedades de

<sup>107</sup> Brunet E., Alonso M., Quintana M. C., Juanes O. and Rodríguez-Ubis J.C. "Facile synthesis of new fullerene–Ru(bpy)<sub>3</sub> dyads bearing phosphonate groups for hybrid organic–inorganic materials" *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48, 3739–3743.

<sup>108</sup> a) Bock C.R.; Meyer T.J.; Whitten D.G., "Photochemistry of transition metal complexes. Mechanism and efficiency of energy conversion by electron-transfer quenching". *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 2909. b) Young R.C.; Meyer T.J.; Whitten D.G., "Kinetic relaxation measurement of rapid electron transfer reactions

fotoexcitación del complejo  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  son bien conocidas y hacen que su uso como dador de electrones fotosensible esté muy extendido.

Con el fin de controlar la disposición relativa y el número de las especies dadoras yceptoras de electrones se han sintetizado las diadas y triadas representadas en la Figura 54, basadas en el núcleo del complejo  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ .

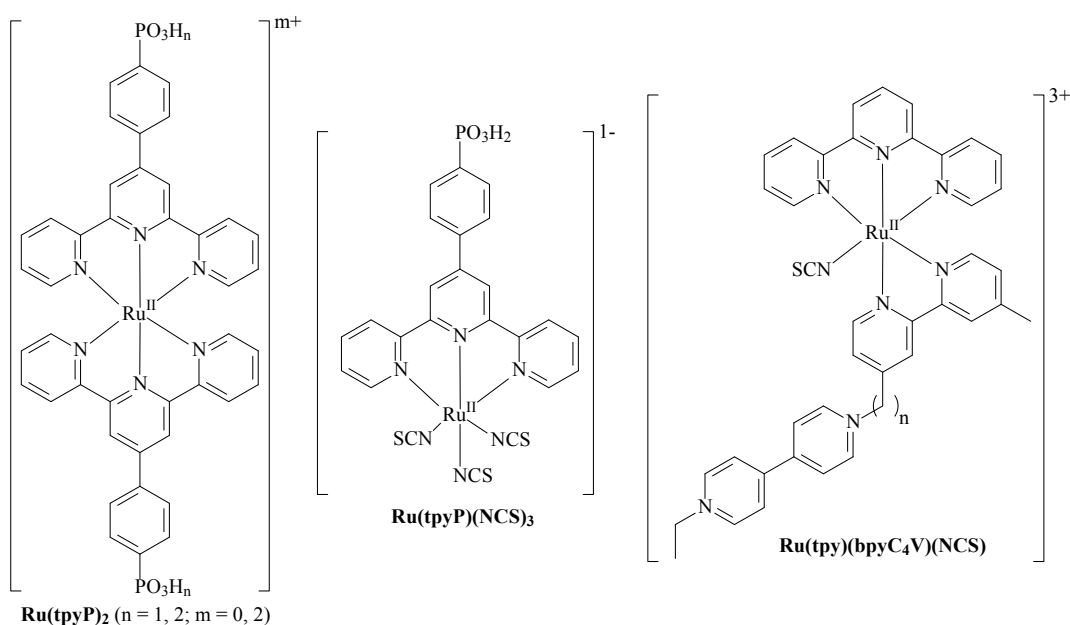


**Figura 55. Complejos  $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}_2$  sintetizados en esta memoria (los contraiones halógenos se han omitido).**

Con el objetivo no sólo de controlar la disposición relativa y el número de las especies dadoras yceptoras sino de trasladar además el máximo de absorción de la especie fotosensible hacia la región visible del espectro, se han sintetizado los complejos de la Figura 55.

by flash photolysis. Conversion of light energy into chemical energy using the tris(2,2'-bipyridine)ruthenium( $^{3+}$ )-tris(2,2'-bipyridine)ruthenium( $^{2+*}$ ) couple". *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 4781. c) Nagle, J.K.; Berstein, J.S.; Young, R.C.; Meyer, T.J., "Charge-transfer excited states as molecular photodiodes". *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 1760.

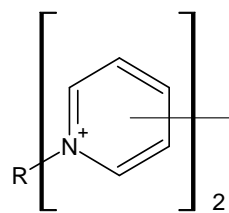
Por último, se han sintetizado los complejos de la Figura 56 derivados del núcleo de Ru(tpy) donde es relativamente sencillo disponer grupos fosfonato con el fin de producir reacciones de intercambio fosfato/fosfonato en el soporte laminar de fosfato de zirconio y así unir covalentemente las especies fotosensibles a la matriz inorgánica.



**Figura 56.** Complejos Ru(tpy) sintetizados en esta memoria (los contraiones se han omitido).

### 1.1. Síntesis de los viológenos P, M y DM

Los aceptores electrónicos o viológenos forman un grupo de dicaciones orgánicos derivados de 2,2'- ó 4,4'- bipyridinas dialquiladas.<sup>109</sup> Son muy interesantes debido a su capacidad de experimentar procesos de óxido-



**Figura 57.** Estructura química general de un viológeno

<sup>109</sup> "The bipyridinium herbicides", Lindsay Anderson Summers, Academic Press, New York (1980)

reducción reversibles que son inusuales en otras familias de compuestos orgánicos.

La síntesis de los viológenos de la Figura 53 se ha llevado a cabo siguiendo los procedimientos encontrados en la bibliografía.<sup>110,111</sup>

Utilizando estos viológenos se prepararan varios materiales con la misma cantidad de complejo utilizando cantidades equivalentes de los distintos viológenos para observar la disposición entre el complejo de rutenio y los viológenos y los distintos viológenos entre sí para introducirse en la matriz inorgánica.

Como se explicará con más detalle en el capítulo de preparación de los materiales, se observa que es difícil controlar las cantidades de complejo **Ru(bpy)<sub>3</sub>** y de los diferentes viológenos que se introducen en la matriz inorgánica. Por ello, nos planteamos formar diadas y triadas en las que ambos elementos estuviesen unidos covalentemente entre sí, mejorándose así la utilización de estos componentes en los dispositivos solares.<sup>112,113</sup>

<sup>110</sup> Black, A.L.; Summers, L.A., "Chemical constitution and activity of bipyridylum herbicides. VII. 6-substituted derivatives of 6,7-dihydrodipyrido[1,2-a:2',1'-c] pyrazinedium dibromide (diquat) and dipyrido[1,2-a:2',1'-c]pyrazinedium dibromide". *J. Heterocycl. Chem.*, **1971**, 8, 29.

<sup>111</sup> Rembaum, A.; Hadek, V.; Yen, S.P.S., "Electron transfer to bipyridylum (paraquat) salts". *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93; 2532.

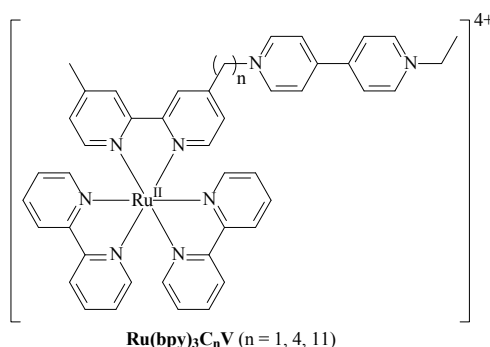
<sup>112</sup> a) Kim B., Yeoma H.R., Choi W.Y., Kim J.Y., Yang C., "Synthesis and characterization of a bis-methanofullerene-4-nitro- $\alpha$ -cyanostilbene dyad as a potential acceptor for high-performance polymer solar cells" *Tetrahedron*, **2012**, 68, 6696-6700. b) Lee C.Y., Hupp J.T., "Dye Sensitized Solar Cells: TiO<sub>2</sub> Sensitization with a Bodipy-Porphyrin Antenna System" *Langmuir*, **2010**, 26(5), 3760-3765. c) Wang M., Chesnut E., Sun Y., Tong M., Guide M., Zhang Y., Treat N.D., Varotto A., Mayer A., Chabinyc M.L., Nguyen T.Q., Wudl F., "PCBM Disperse-Red Ester with Strong Visible-Light Absorption: Implication of Molecular Design and Morphological Control for Organic Solar Cells" *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 1313-1321. d) Wang C.L., Zhang W.B., Van Horn R.M., Tu Y., Gong X., Cheng S.Z.D., Sun Y., Tong M., Seo J., Hsu B.B.Y., Heeger A.J., "A Porphyrin-Fullerene Dyad with a Supramolecular Double-Cable Structure as a Novel Electron Acceptor for Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells". *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2951-2956.

<sup>113</sup> Krueger J.S., Mayer J.E., Mallouk T.E., "Long-lived light-induced charge separation in a zeolite L-based molecular triad" *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 8232-8234.

## 1.2. Síntesis de diadas y triadas

### 1.2.1. $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{C}_n\text{V})$

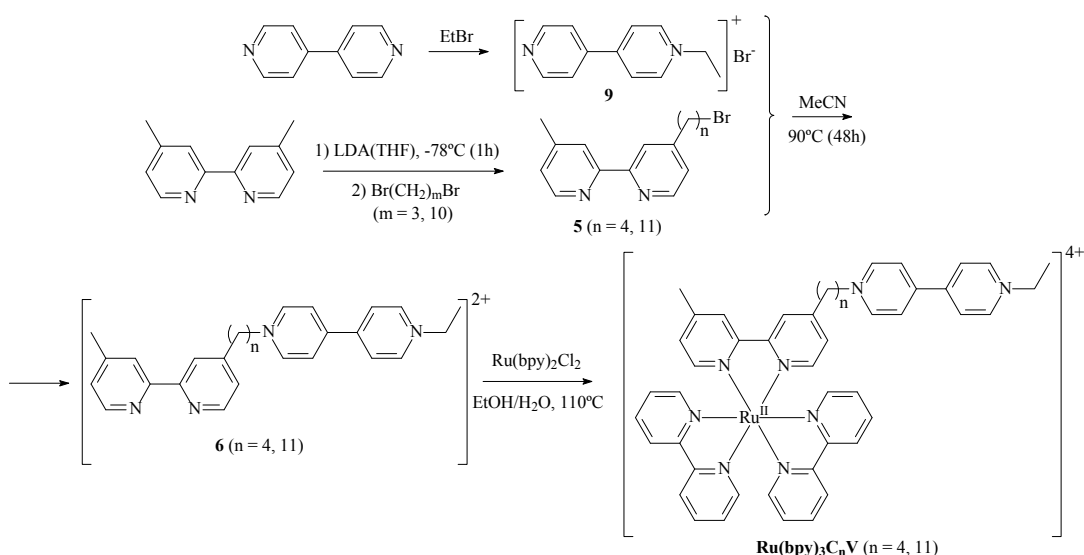
La síntesis de las diferentes diadas tipo  $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{C}_n\text{V})$  se realizó por intercambio de ligandos a partir de la correspondiente bipyridina y el complejo  $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$  (Esquema 4 y Esquema 5). Aunque este último es comercial, su elevado coste nos llevó a prepararlo en el laboratorio. En un primer momento se preparó mediante métodos descritos en la bibliografía<sup>114</sup> a partir de la correspondiente bipyridina y  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en DMF a 160°C.



El complicado tratamiento del producto, el uso de DMF como disolvente y su bajo rendimiento, hicieron de esta reacción un procedimiento muy tedioso y poco viable. Por ello se probaron técnicas de microondas que, como se explicó en la introducción, han demostrado ser muy eficientes en la preparación de compuestos orgánicos, reduciendo notablemente el tiempo de reacción, su coste y aumentando el rendimiento. De esta forma se llevó a cabo la reacción utilizando agua como disolvente, y lactosa como agente reductor calentando 5 minutos a 110°C en el microondas.<sup>115</sup> Tras el filtrado del sólido y su lavado con agua se obtiene el mismo producto puro, en mucho menos tiempo y de una forma más limpia.

<sup>114</sup> Cardinaels T.; Ramaekers J.; Driesen K.; Nockemann P.; Van Hecke K.; Van Meervelt L.; Goderis B.; Binnemans K., "Thermotropic ruthenium(II)-containing metallomesogens based on substituted 1,10-phenanthroline ligands" *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 2490-2499.

<sup>115</sup> Sun Y., Machala M.L., Castellano F.N. "Controlled microwave synthesis of  $\text{Ru}^{\text{II}}$  synthons and chromophores relevant to solar energy conversion" *Inor.Chim. Acta*, **2010**, 363, 283-287.



**Esquema 4. Síntesis de las diadas  $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{C}_n\text{V})$  ( $n = 4, 11$ ).**

En primer lugar se procedió a la preparación del viológeno **9** (Esquema 4) mediante los procedimientos descritos en la bibliografía,<sup>116</sup> suspendiendo la 4,4'-bipiridina en bromoetano y agitando a temperatura ambiente durante 96 horas.

Transcurrido ese tiempo se filtra el sólido amarillo y se lava con éter etílico, tolueno y acetona. Finalmente se disuelve en acetonitrilo para obtener el producto puro.

Una vez obtenido el viológeno se procede, por medio del compuesto **5**,<sup>117</sup> a la preparación de los compuestos **6**<sup>118</sup> con los que se forma posteriormente el

<sup>116</sup> Bruinink J., Kregting C., Ponjee J.J., "Modified Viologens with Improved Electrochemical Properties for Display Applications" *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124*, 1854.

<sup>117</sup> Terasaki N.; Akiyama T.; and Yamada S.; "Structural Characterization and Photoelectrochemical Properties of the Self-Assembled Monolayers of Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)-Viologen Linked Compounds Formed on the Gold Surface" *Langmuir* **2002**, *18*, 8666-8671.

<sup>118</sup> Jin J.J., Uchida T., Kuwabara T., Hirai M., Nanasawa M., "Synthesis of covalently linked ferric tris(bipyridil)-viologen molecule and photo coloration in poly(vinylalcohol)" *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, **1999**, *123*, 87-91.

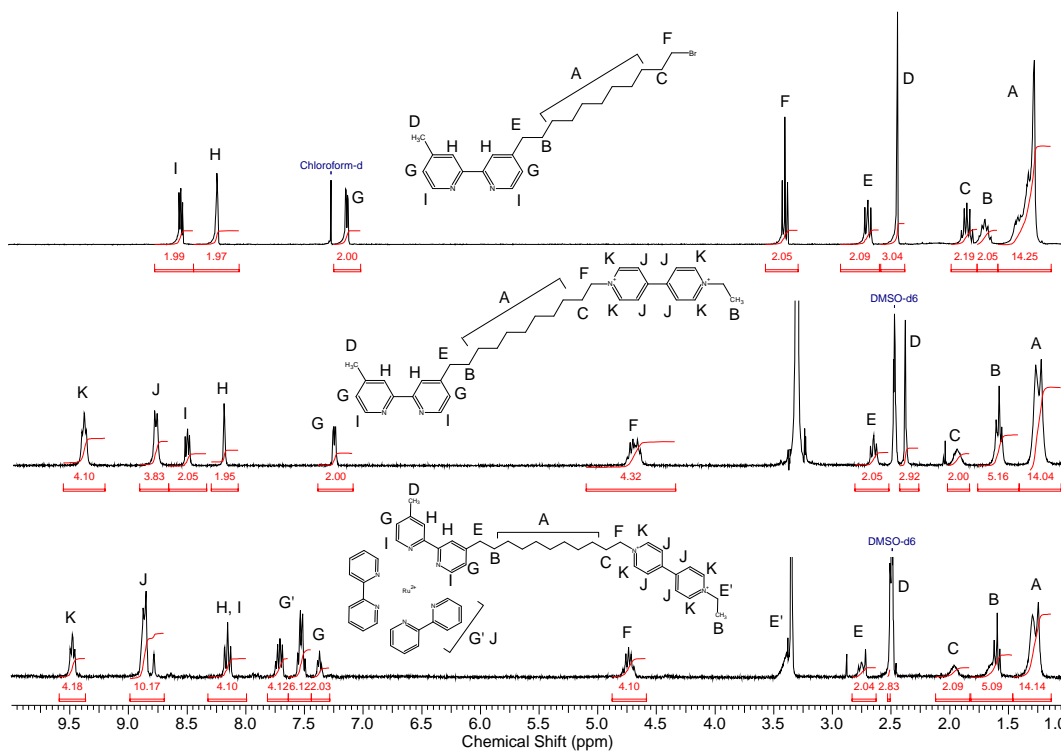
complejo de rutenio<sup>119</sup> y tras la obtención de éste se lleva a cabo el proceso de intercalación en la fase  $\gamma$ -ZrP. El primer paso en la formación de la bipyridina **6** consiste en el tratamiento con una base fuerte y voluminosa como la LDA.<sup>120</sup> Es necesario un defecto de ésta para evitar la formación del dianión. Posteriormente se introduce la cadena alifática mediante sustitución nucleófila con el derivado dibromado. Finalmente, se intercambian los cloros del complejo **Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** por las bipyridinas **6** para formar los complejos finales [**Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>n</sub>V)**]**Cl<sub>2</sub>** de un color rojo muy intenso.

La Figura 58 contiene los espectros de <sup>1</sup>H-RMN de los intermedios y el producto final de la diada **Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>11</sub>V)** con el fin de comprender paso a paso las asignaciones de las señales realizadas en el producto final. Pueden distinguirse las resonancias de la cadena alifática que une el complejo con el viológeno entre 3.0 y 1.5 ppm. Los metilenos unidos a los nitrógenos piridínicos del viológeno se desplazan hasta 4.8 ppm y se superponen con el agua del disolvente deuterado. En la zona aromática con una multiplicidad muy compleja aparecen todos los hidrógenos correspondientes a las bipyridinas, aunque claramente se observan los cuatro hidrógenos correspondientes a los H contiguos a los nitrógenos del viológeno que son los más desapantallados.

<sup>119</sup> Schild V., Luyen D.; Dürr H.; Bouas-L. H.; Turro C.; Wörner M.; Pokhrel M.R.; Bossmann S., "Tuning the Charge-Separated Lifetimes of Ruthenium(II) polypyridyl-Viologen Dyads and Ruthenium(II) polypyridyl-Viologen Triads by the Formation of Supramolecular Assemblies with Crown Ethers" *J. Phys. Chem. A*. **2002**, 106(40), 9149-9158.

<sup>120</sup> Rojubally A., Cheng S., Foreman C., "Linking of cytochrome P450cam and putidaredoxin by a co-ordination bridge" *Biocatal. Biotransform.*, **2007**, 25 (2-4), 301-317.





**Figura 58.** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz) de la bromobipiridina 5 ( $n=11$ ), la viológeno-bipiridina 6 ( $n=11$ ) y la diada  $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{C}_{11}\text{V})$ .

Por su parte, la Figura 59 muestra el espectro de la diada  $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{C}_4\text{V})$ <sup>121</sup> cuya preparación también se puso a punto utilizando el horno de microondas. Así se redujo el tiempo de reacción espectacularmente, de 48 horas a 38 minutos.

<sup>121</sup> a) Ashton P.R.; Ballardini R.; Balzani V.; Constable E.C; Stoddart J.F.; Wenger. "RuII-polypyridine complexes covalently linked to electron acceptors as wires for light-driven pseudorotaxane-type molecular machines" *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4(12), 2413-2422. b) Yonemoto E.H.; Saupe G.B.; Riley R.L.; Schmeh R.H.; Hubig S.M. Iverson B.L.; Mallouk T.E.; "Electron-Transfer Reactions of Ruthenium Trisbipyridyl-Viologen Donor-Acceptor Molecules: Comparison of the Distance Dependence of Electron Transfer-Rates in the Normal and Marcus Inverted Regions" *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116(11), 4786-4795.

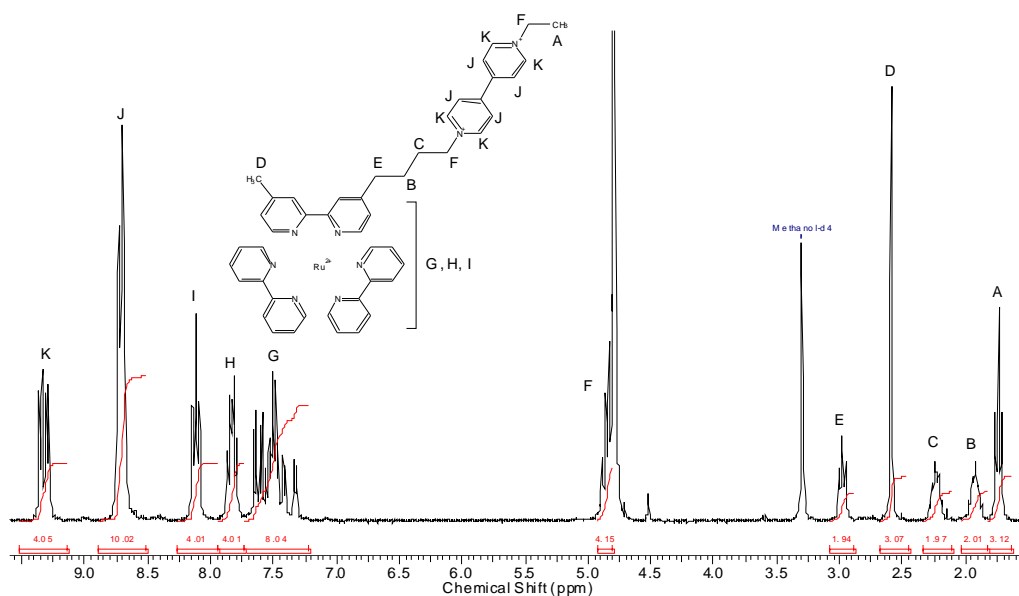
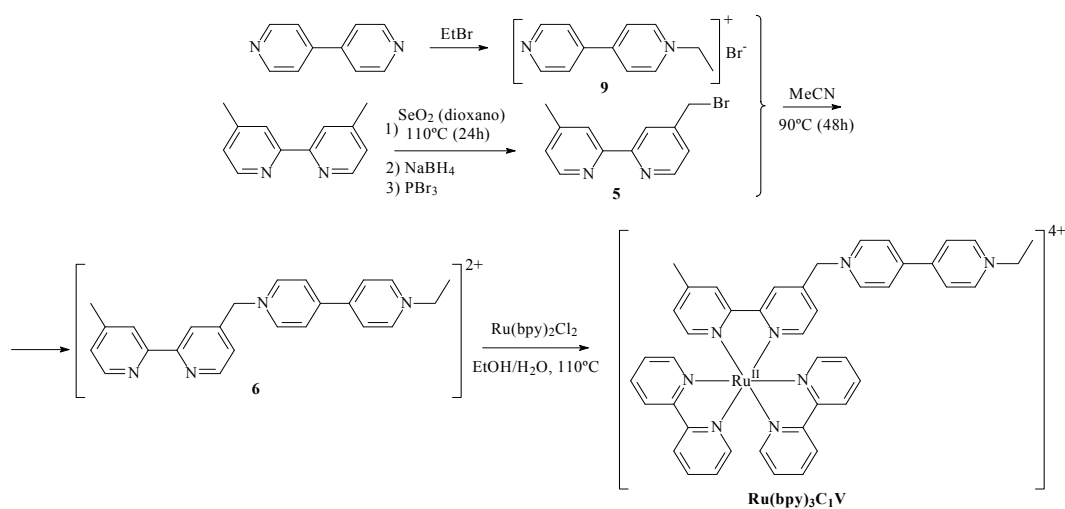


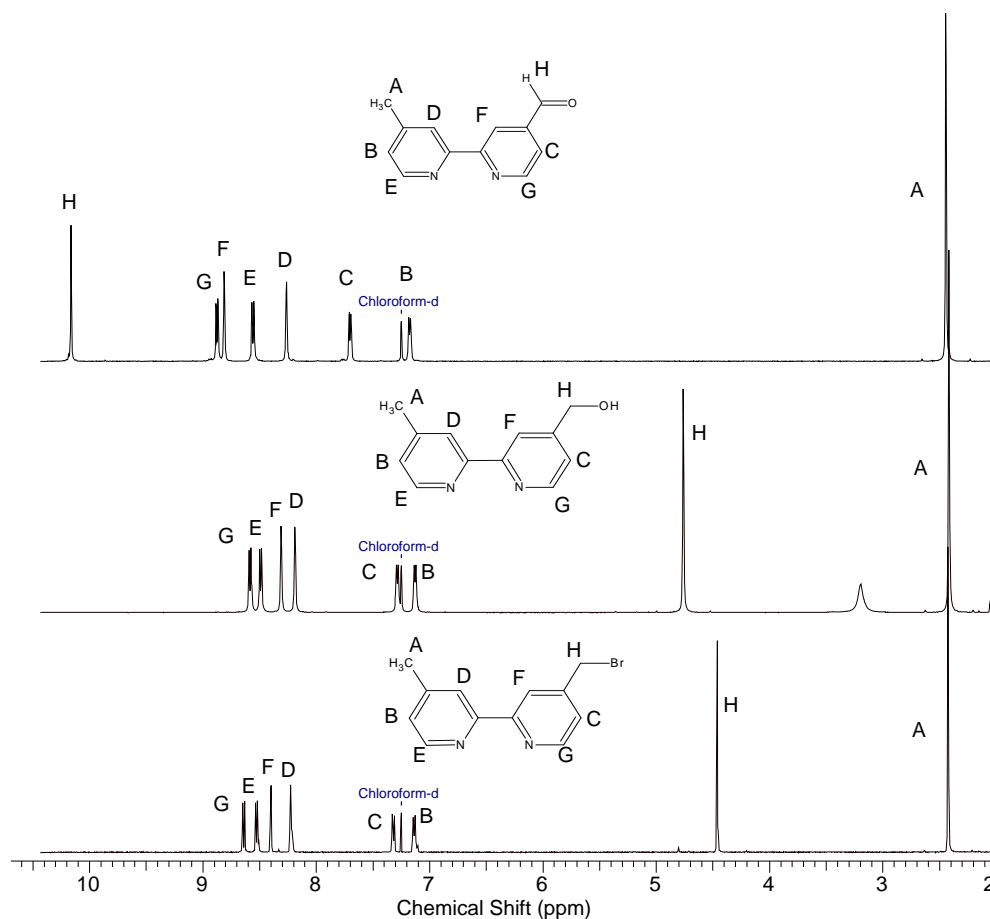
Figura 59. Espectro  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 300 MHz) de la diada  $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{C}_4\text{V})$ .

La preparación de la diada  $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{C}_1\text{V})$ , con un solo grupo metileno entre el complejo de rutenio y el viológeno, requiere un plan de síntesis ligeramente distinto (Esquema 5).



Esquema 5. Síntesis de la diada  $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{C}_1\text{V})$ .

Para su obtención se empieza con la oxidación de la 4,4'-dimetilbipiridina a aldehído<sup>122</sup> (**1**) mediante una reacción por desgracia muy poco ecológica con dióxido de selenio. El grupo carbonilo se reduce posteriormente a alcohol mediante una reacción típica con NaBH<sub>4</sub> y el alcohol se sustituye por bromo<sup>123</sup> con PBr<sub>3</sub>, todo ello siguiendo los procedimientos descritos en la bibliografía. Los espectros de <sup>1</sup>H-RMN de estos tres compuestos están contenidos en la Figura 60.



**Figura 60.** Espectros de <sup>1</sup>H-RMN de los compuestos indicados relacionados con el Esquema 5.

<sup>122</sup> Peef, B.M.; Ross, G.T.; Meyer, G.J.; Meyer, T.J.; Erickson, B.W., "Synthesis of redox derivatives of lysine and related peptides containing phenothiazine of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)" *Int. J. Peptide Protein Res.*, **1991**, 38, 114.

<sup>123</sup> Strekowski, L.; Mokrosz, J.L.; Tanious, F.A.; Watson, R.A.; Harden, D.; Mokrosz, M.; Edwards, W.D.; Wilson, W.D., "Molecular basis for bleomycin amplification: conformational and stereoelectronic effects in unfused amplifiers" *J. Med.Chem.*, **1988**, 31, 1231.

La bromobipiridina **5** se hace reaccionar con el viológeno en las mismas condiciones que en los casos anteriores para obtener el viológeno-bipiridina **6**, que análogamente precipita en el seno de la reacción como un sólido de color amarillo. La posterior sustitución de los cloros del complejo  $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$  por la bipiridina **6** genera cuantitativamente el complejo final que se utiliza sin ningún tipo de purificación.

El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (300MHz) del complejo final del Esquema 5,  $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{C}_1\text{V})$  se muestra en la Figura 61. A 1.60 y 4.75 ppm aparecen las señales del etilo del viológeno y a 6.1 ppm aparece el metileno que une el viológeno y el complejo. En la zona aromática, y con multiplicidades de nuevo muy complejas aparecen los anillos piridínicos. Los dobletes más desapantallados corresponden a los hidrógenos contiguos a los nitrógenos del viológeno.

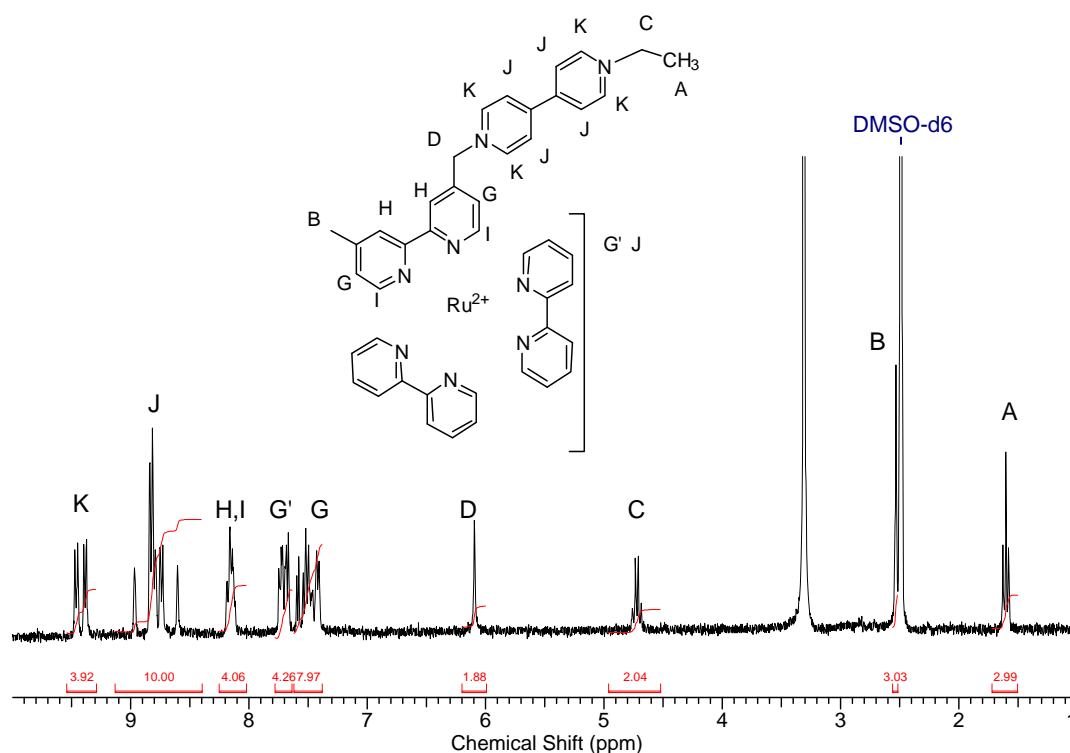
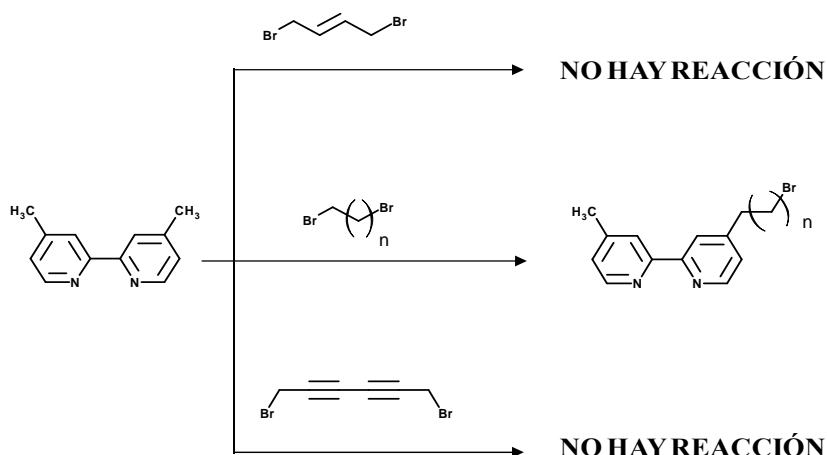


Figura 61. Espectro  $^1\text{H}$ -RMN de la diada  $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{C}_1\text{V})$ .

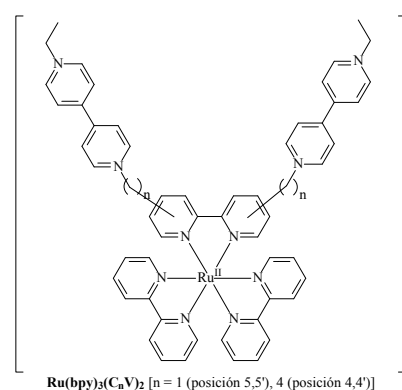
La reacción de mono alquilación de la 4,4'-dimetil-2,2-bipiridina se ha intentado con otros dibromoderivados conteniendo insaturaciones (Esquema 6) pero los resultados han sido infructuosos.



**Esquema 6.** Ensayos para preparar bromobipiridinas con distintas cadenas alifáticas.

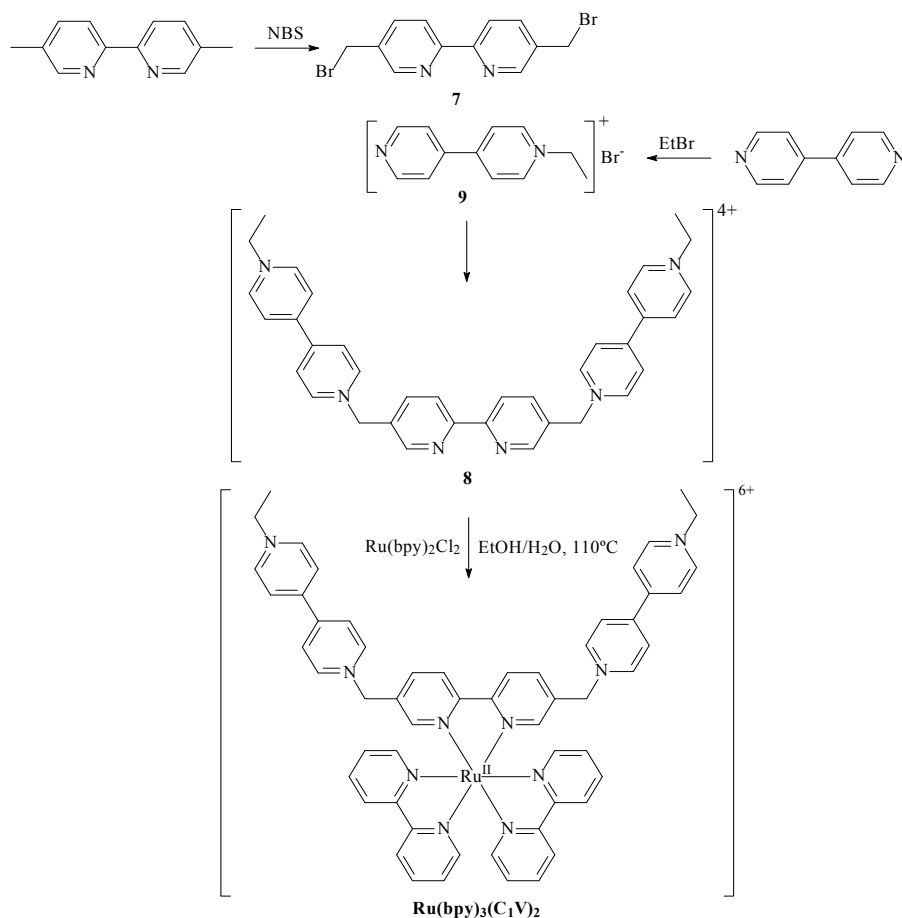
### 1.2.2. $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{C}_n\text{V})_2$

Este segundo grupo de triadas están formadas por un solo complejo de rutenio y dos viológenos<sup>124</sup> y se preparan de forma análoga al anterior grupo de diadas. El objetivo de estos complejos era estudiar si la diferente estequiometría interna Ru/viológeno variaba el comportamiento de los materiales contruidos con ellos para su uso como DSSC. El hecho de tener varios aceptores electrónicos podría suponer un alargamiento del tiempo de separación de cargas, mejorando su eficiencia.



<sup>124</sup> Beer P.D.; Fletcher N.C.; Wear T.; "Halide anion recognition by new acyclic ruthenium(II) bipyridyl-polypyridinium receptors" *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, 251, 335-340.

La síntesis del complejo **Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>1</sub>V)<sub>2</sub>** con un metileno (n = 1) de separación entre el núcleo de Rutenio y los viológenos (Esquema 7) se inicia con la preparación de la dibromometilbipiridina **7** descrita en la bibliografía,<sup>125</sup> mediante una bromación alílica sencilla con NBS. Esta bromobipiridina es la que directamente reacciona a través de una sustitución nucleófila con el viológeno para obtener la viológeno-bipiridina **8** que precipita en el disolvente de la reacción, que en este caso no es acetonitrilo sino DMF. En el último paso de reacción se sustituyen los cloros del complejo **Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** por la bipiridina de **8** para obtener el complejo final que no es necesario purificar y que se introducirá en la fase **γ-ZrP** mediante reacciones sencillas de intercambio iónico.



**Esquema 7. Ruta sintética de la triada Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>1</sub>V)<sub>2</sub>.**

<sup>125</sup> Ebmeyer, F.; Vögtle, F., "Template synthesis of macrobicyclic large cavities of the tris(bipyridine) type" *Chem. Ber.*, **1989**, 1725-1727.

En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (300MHz) de la Figura 62 se observa claramente la introducción del viológeno en la dibromobipiridina **7**. En primer lugar se observa el desapantallamiento del metileno que une la bipiridina y el viológeno en casi 2 ppm. Además, aparece un cuartete y triplete a 4.75 y 1.55 ppm, respectivamente, correspondientes al etilo del viológeno y, en la zona aromática, aparecen dos dobletes en torno a 9.5 ppm correspondientes a los hidrógenos contiguos a los nitrógenos y en torno a 8.8 ppm se encuentran los hidrógenos internos del anillo. Las señales de la bipiridina que soporta los viológenos se observan claramente a 7.4, 8.2 y 8.7 ppm integrando para 2H cada una.

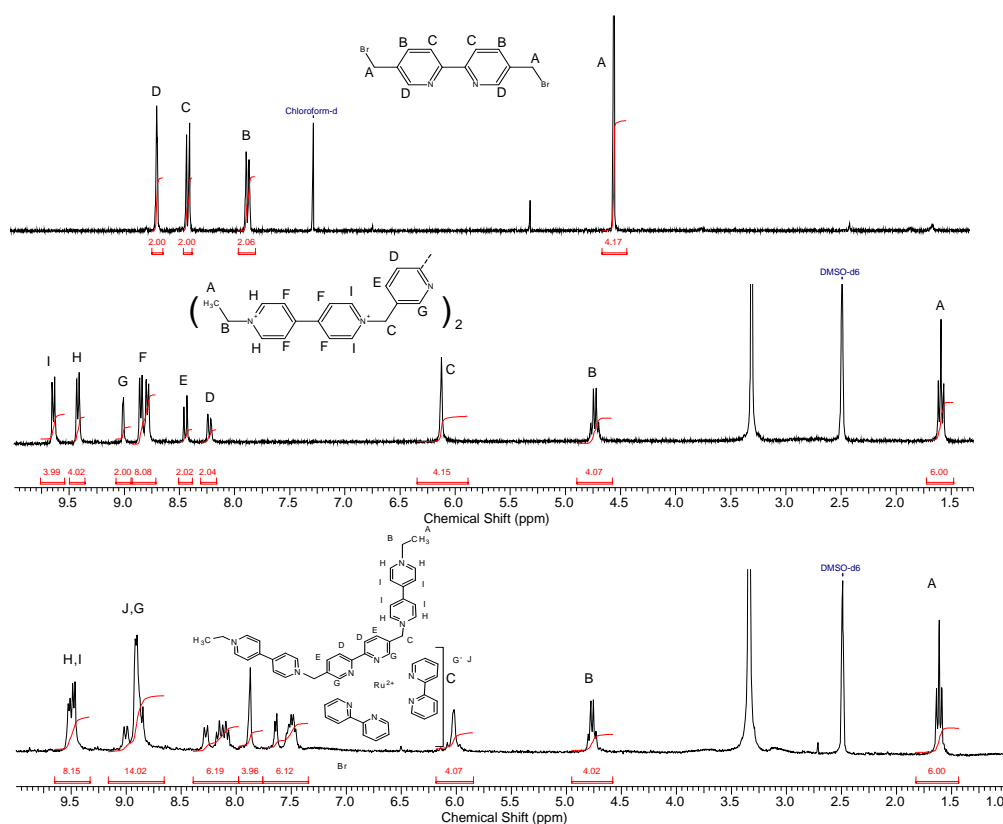
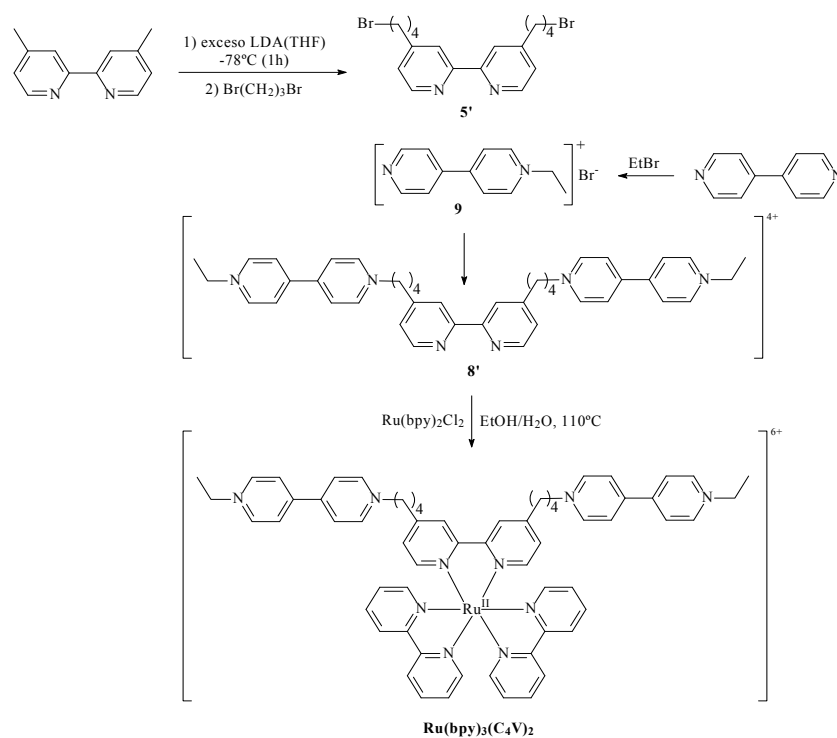


Figura 62. Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de los compuestos **7** y **8** del Esquema 7.

La síntesis de la diada **Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>V)<sub>2</sub>** se inicia con la preparación de la bipyridina **5'** (Esquema 8). Ésta se lleva a cabo en las mismas condiciones que su análoga **5** mediante un tratamiento con LDA esta vez en exceso para favorecer la formación del dianión. Posteriormente se introduce la cadena alifática mediante sustitución nucleófila con el derivado dibromado. Finalmente, se intercambian los cloros del complejo **Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** por la bipyridina **8'** para formar el complejo final **Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>V)<sub>2</sub>** de un color rojo muy intenso.



Esquema 8. Síntesis de la triada **Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>V)<sub>2</sub>**.

La Figura 63 muestra el espectro de resonancia <sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) de la diada **Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>V)<sub>2</sub>**. Se observa como el metilo que aparecía a 2.5 ppm en la diada análoga con un único viológeno [**Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>V)**]; ver Figura 59 ha desaparecido dejando paso a una doble cantidad de las señales alifáticas,



demonstrando cómo la bipyridina está sustituida con dos cadenas en las dos posiciones.

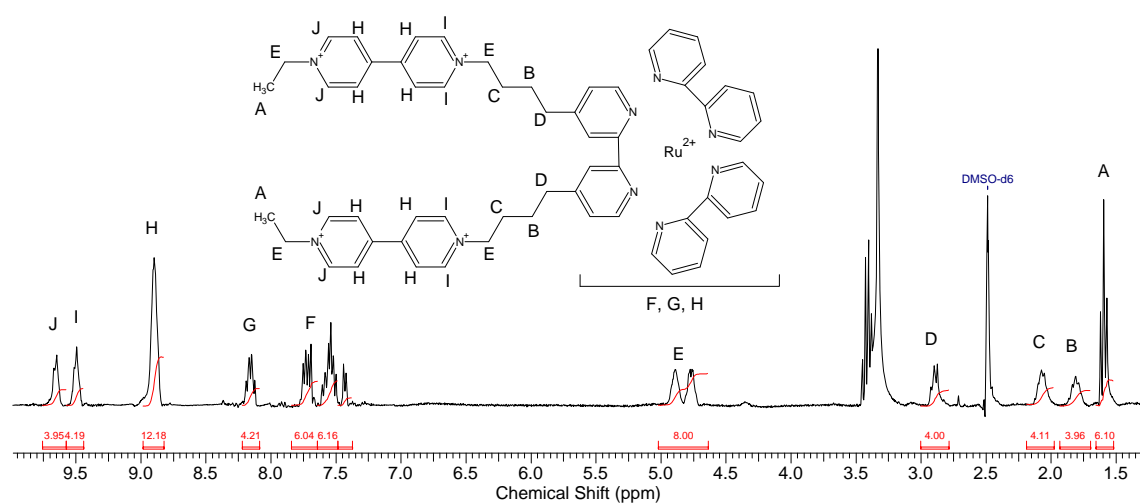
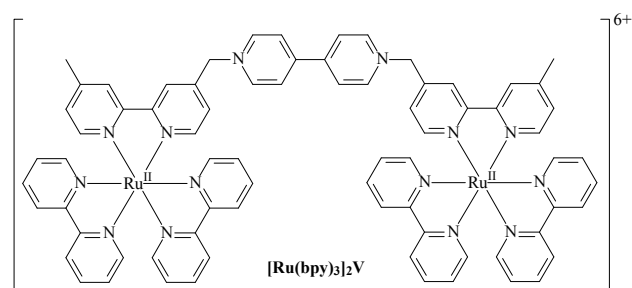
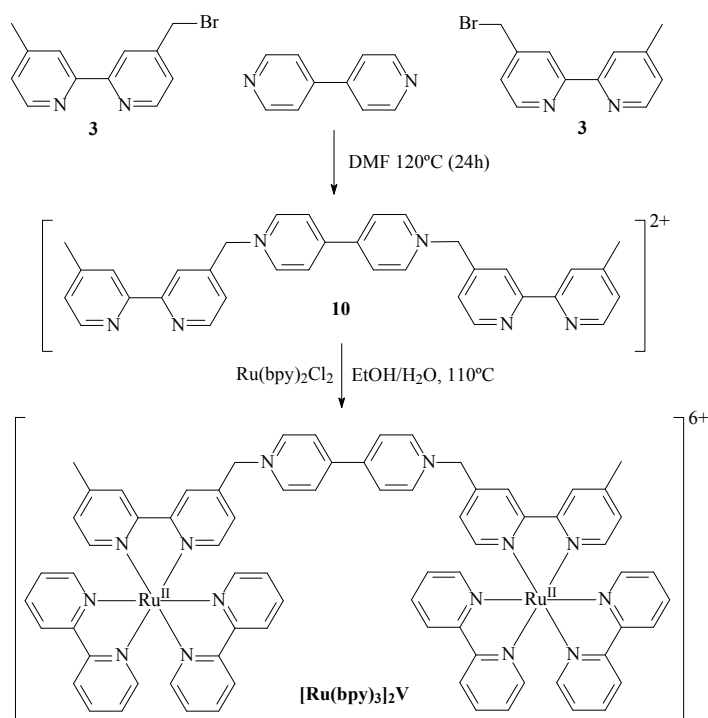


Figura 63. Espectro  $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) de la triada  $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{C}_4\text{V})_2$ .

### 1.2.3. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]_2\text{V}$

El último tipo de triada que nos hemos propuesto estudiar está formada por dos complejos de rutenio dadores unidos mediante un único aceptor electrónico.





**Esquema 9. Ruta sintética de la triada  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]_2\text{V}$ .**

Su preparación se resume en el

**Esquema 9.** Para ello se hizo reaccionar la bromobipiridina **3**, preparada en la síntesis de la diada  $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{C}_1\text{V})$  (Esquema 5), con la 4,4'-bipiridina para obtener el compuesto deseado mediante precipitación en el medio de reacción. El viológeno-bipiridina se hace reaccionar, en este caso, con dos equivalentes del complejo  $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$  para sustituir los dos cloros por una de las bipiridinas obteniéndose el producto final que no necesita ser purificado.

En la Figura 64 se muestran los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN (300MHz) del viológeno-bisbipiridina **10** y del complejo final del

**Esquema 9.** Puede observarse que tanto la viológeno-bipiridina **10** como la diada final  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]_2\text{V}$  tienen un alto grado de pureza por lo que no se les hizo ningún tratamiento posterior. El espectro del complejo tiene una zona

aromática muy complicada pero el conjunto de las señales integran en consonancia con los grupos metilo y metileno separador.

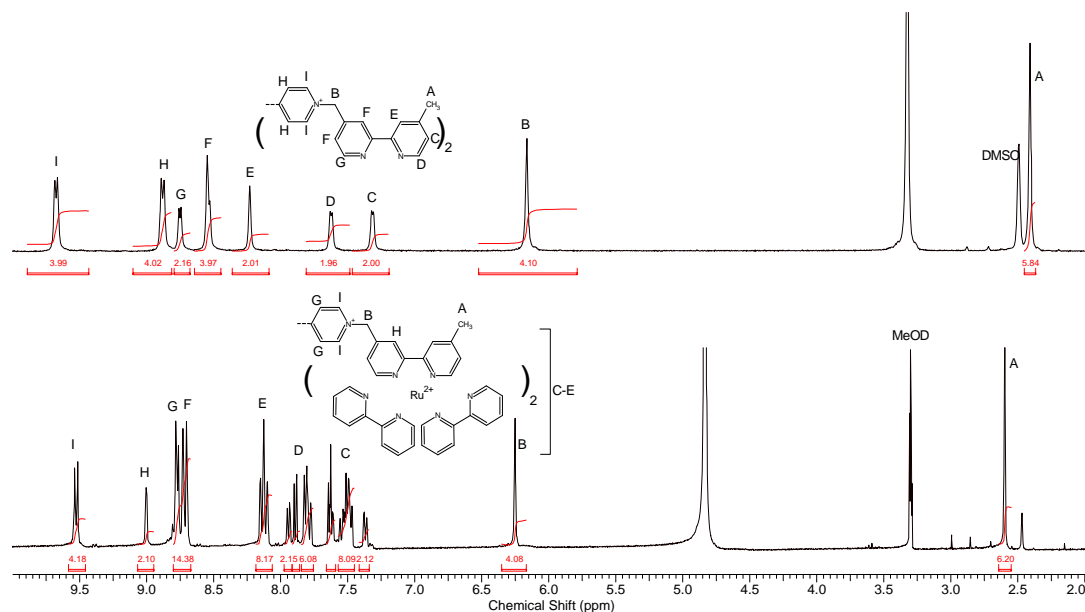


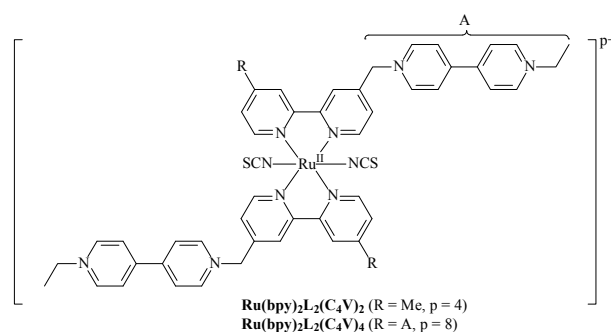
Figura 64. Espectro  $^1\text{H}$ -RMN del compuesto 10 y de la triada  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]_2\text{V}$ .

#### 1.2.4. $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}_2$

Una vez preparadas las diadas y triadas anteriores se plantearon otros tipos que incorporasen ligandos distintitos de las bipyridinas utilizadas hasta el momento.

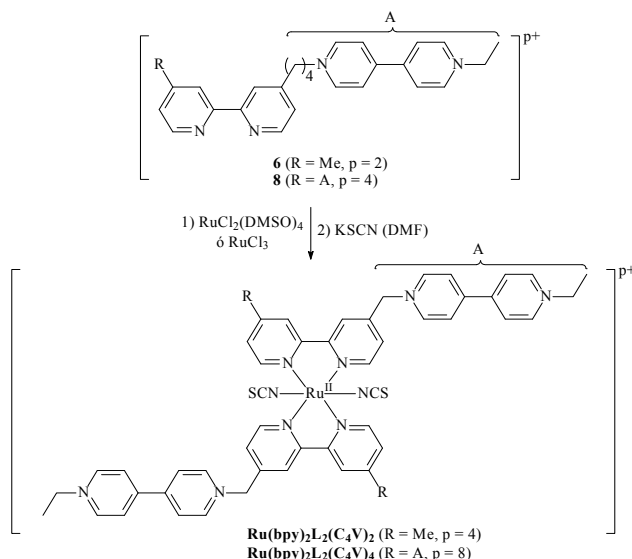
Para ello se intenta introducir

ligandos cloruros para ser posteriormente sustituidos por grupos NCS, con el fin de conseguir un espectro de absorción del complejo más desplazado hacia la región visible. En la bibliografía había numerosos ejemplos de diadas con grupos



NCS<sup>126</sup> que parecían dar buenos resultados al utilizarse como colorantes de los dispositivos solares.

La formación de estos complejos se intentó llevar a cabo mediante reacciones de sustitución a partir del complejo  $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ <sup>34,115, 126-128</sup> ó  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>129</sup> y posterior intercambio de los grupos NCS por los cloros siguiendo procedimientos parecidos a los descritos en la bibliografía, mediante reflujo del complejo en DMF y KSCN durante 24 horas (Esquema 10).



**Esquema 10. Ruta sintética de los complejos  $\text{Ru(bpy)}_2\text{L}_2$ .**

<sup>126</sup> a) Ardo S., Yali Sun, Staniszewski A., Castellano F.N., Meyer G.J. "Stark Effects after Excited-State Interfacial Electron Transfer at Sensitized  $\text{TiO}_2$  Nanocrystallites" *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6696-6709. b) Zakeeruddin S.M., Nazeeruddin Md.K, Humphry-Baker R., Péchy P., Quagliotto P., Barolo C., Viscardi G. and Grätzel M. "Design, Synthesis, and Application of Amphiphilic Ruthenium Polypyridyl Photosensitizers in Solar Cells Based on Nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  Films" *Langmuir* **2002**, *18*, 952-954. c) Kohle O., Ruile S., and Grätzel M. "Ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers Containing 4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridine. Synthesis, Properties, and Bonding Mode of Coordinated Thio- and Selenocyanates" *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4779-4787.

<sup>127</sup> a) Zabri H.; Gillaizeau I.; Bignozzi C. A.; Caramori S.; Charlot M.-F.; Cano-Boquera J.; Odobel F. "Synthesis and Comprehensive Characterizations of New cis- $\text{RuL}_2\text{X}_2$  (X = Cl, CN, and NCS) Sensitizers for Nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  Solar Cell Using Bis-Phosphonated Bipyridine Ligands (L)" *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*(21), 6655-6666.

<sup>128</sup> Srivastava R.S., Fronczek F.R., Tarver N.R., Perkins R.S. "Synthesis of mer- $[\text{RuCl}_3(\text{DMSO})(\text{bpy})]$ , reactivity and electrochemistry of mer- $[\text{RuCl}_3(\text{DMSO})(\text{bpy})]$  and mer- $[\text{RuCl}_3(\text{TMSO})(\text{bpy})]$  complexes" *Polyhedron*, **2007**, *26*, 5389-5397.

<sup>129</sup> Adcock P. A.; Keene F. R.; Smythe R. S.; Snow M. R. "Oxidation of isopropylamine and related amines coordinated to ruthenium. "Formation of monodentate imine and alkylideneamido complexes of ruthenium" *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*(15), 2336-2343.

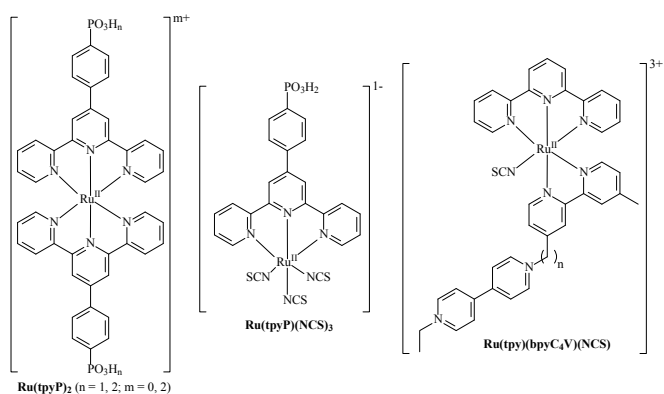
Esta síntesis se basa en la sustitución de los ligandos lábiles DMSO del complejo  $\text{RuCl}_2\text{DMSO}_4$ <sup>128</sup> por los viológeno-bipiridinas **6** u **8** y la posterior sustitución de los cloruros con un gran exceso de tiocianato potásico en condiciones ligeramente más fuertes. Se intentó prepara el complejo con y sin técnicas de microondas<sup>115</sup> obteniéndose en ambos casos un sólido de color rojo muy oscuro, difícil de caracterizar por RMN.

Debido a los problemas de solubilidad de estos complejos, derivados en dificultades en su tratamiento, purificación y caracterización no se utilizaron en la preparación de ningún material para su uso como dispositivos solares.

### 1.2.5. RuTpy

El siguiente grupo de complejos preparados se basaban en un esqueleto de terpiridina.

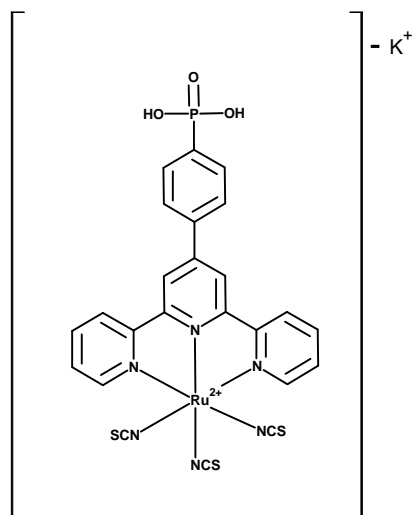
El primer complejo sintetizado así está formado por una terpiridina en la que se



había introducido un ácido fosfónico para poder introducirlo en la fase  $\gamma\text{-ZrP}$  mediante reacciones de intercambio topotático en vez de intercalación y mantenerlo unido a las láminas de forma covalente.

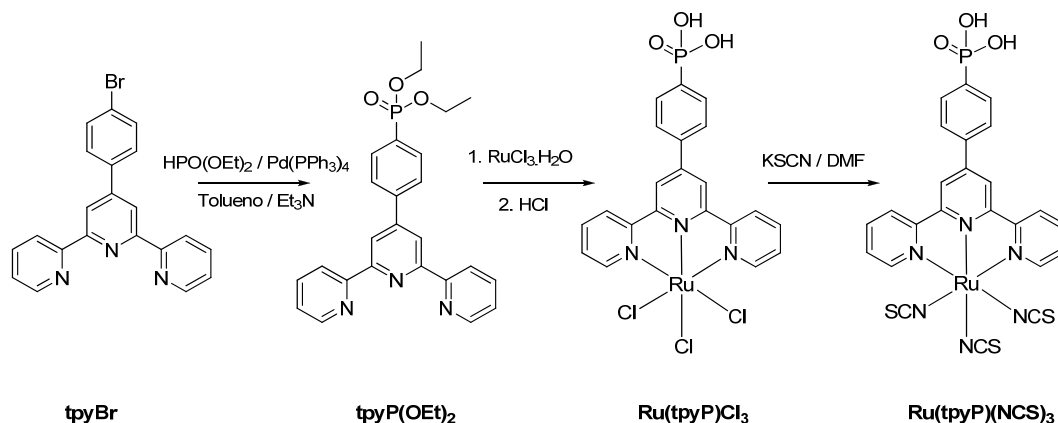
De esta forma, nos planteamos la preparación del complejo  $[\text{Ru}(4'\text{-ácidofenilfosfónico-2,2':6',2''-terpiridina})(\text{NCS})_3]\text{K}$  ó  $\text{Ru}(\text{tpyP})\text{NCS}_3$  representado en la Figura 65.

Como se ha mencionado anteriormente, en la bibliografía existen antecedentes de complejos de rutenio con ligandos tiocianato<sup>11,40,127a,130</sup> y con terpiridinas<sup>39,40,131</sup> que son utilizados como parte de un proceso fotosintético artificial. Sin embargo no se ha descrito hasta la fecha la preparación de un material basado en la fase  $\gamma$ -ZrP que contenga este complejo funcionalizado intercambiado en su interior.



**Figura 65. Complejo  $[Ru(4'$ -ácidofenilfosfónico-2,2':6',2''-terpiridina)(NCS) $_3]K$ ,  $Ru(TpyP)_3NCS$ .**

La síntesis del complejo  $Ru(tpyP)(NCS)_3$  se ha llevado a cabo a través de la ruta sintética representada en el Esquema 11.



**Esquema 11. Ruta sintética de  $Ru(tpyP)(NCS)_3$ .**

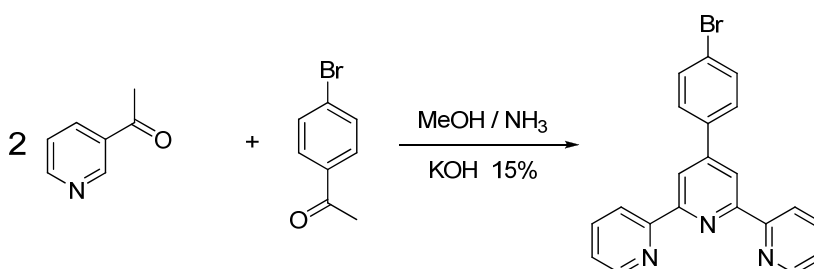
<sup>130</sup> a) Bessho T., Yoneda E., Grätzel M., "New paradigm in molecular engineering of sensitizers for solar cell applications". *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131 (16), 5930–5934. b) Robertson N., "Optimizing dyes for dye-sensitized solar cells", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 2338–2345.

<sup>131</sup> a) Abdelkrim El-ghayoury, Hoffmeier H., Schubert U., "Self-assembled chiral terpyridine ruthenium complexes". *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 261–264. b) Indelli M.T., Bignozzi C.A., Scandola F., "Design of long-lived Ru(II) terpyridine MLCT states. Tricyano Terpyridine complexes". *Inorg. Chem.*, **1998**, 37(23), 6084–6089.

A partir del éster fosfopeniliterpiridina (**tpyP(OEt)<sub>2</sub>**) se forma el complejo de rutenio con  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , a continuación se hidroliza el éster fosfónico y en último lugar se realiza la reacción de intercambio de los ligandos cloro por isotiocianatos, lo que conduce al complejo **Ru(tpyP)(NCS)<sub>3</sub>**.

El éster fosfopeniliterpiridina (**tpyP(OEt)<sub>2</sub>**) se preparó a partir de la bromopeniliterpiridina (**tpyBr**) [4'-(4-bromofenil)-2,2':6',2"-terpiridina] siguiendo metodologías de síntesis descritas recientemente.<sup>132</sup> Partiendo de dos equivalentes de 2-acetilpiridina y uno de 4-bromoacetaldehído en hidróxido potásico en MeOH y en presencia de  $\text{NH}_3$  como fuente de nitrógeno, se obtiene la 4'-(4-bromofenil)-2,2':6',2"-terpiridina (**tpyBr**) (Esquema 12) con un rendimiento aceptable.

El mecanismo más probable a través del que transcurre esta reacción es una condensación aldólica entre la 2-acetilpiridina y el 4-bromo acetaldehído, que conduce a una chalcona que sufre una adición de Michael con otra molécula de 2-acetilpiridina. En presencia de  $\text{NH}_3$  se produce la ciclación del anillo de piridina central. Este proceso, que transcurre en un solo paso, es conocido como Reacción de Kröhnke.



Esquema 12. Síntesis de la Bromopeniliterpiridina (**tpyBr**).

<sup>132</sup> Wang, Jianhua; Hanan, Garry S. "A facile route to sterically hindered and non-hindered 4'-aryl-2,2':6',2''-terpyridines". *Synlett*, **2005**, 8, 1251-1254.

El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de la bromofenilterpiridina **tpyBr** (Figura 66) es relativamente sencillo debido a que este compuesto presenta una simetría  $\text{C}_{2v}$  de forma que los grupos de señales que aparecerían en el espectro se reducen a la mitad.

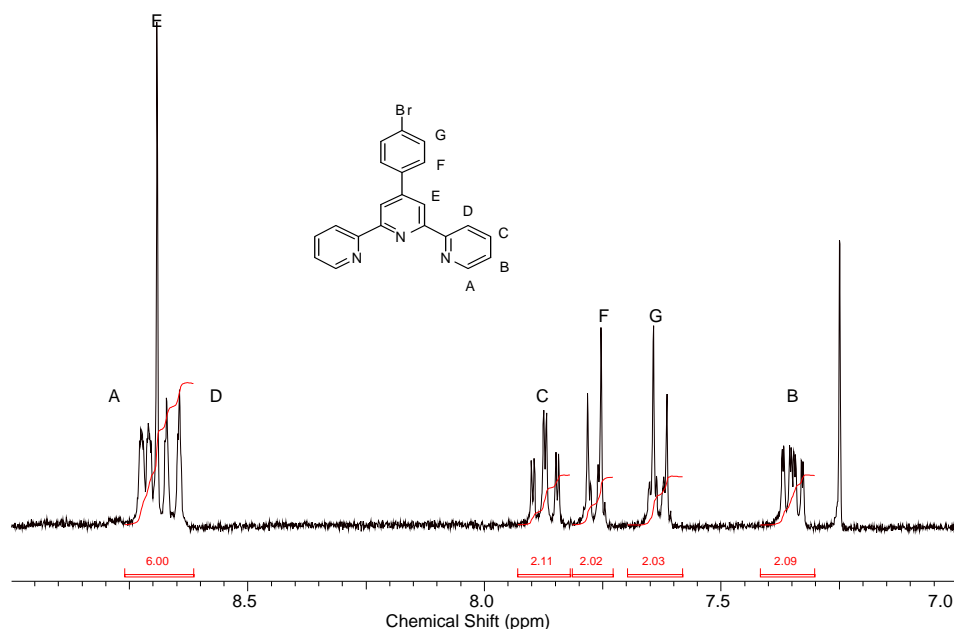


Figura 66. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de la bromofenilterpiridina

El proceso de síntesis de la bromofenilterpiridina **tpyBr** se realiza en medio acuoso, lo que supone unas condiciones que podrían calificarse como bastante ecológicas y a su vez ciertamente económicas. Aún así, para hacer el proceso más sostenible se ha logrado llevar a cabo la reacción de síntesis de la bromofenilterpiridina **tpyBr** sin disolvente.<sup>133</sup>

Así, tan solo pulverizando los reactivos en el mortero de ágata se obtiene un sólido amarillo que tras refluirlo posteriormente en una disolución de acetato

<sup>133</sup> Gareth W. V. Cave and Colin L. Raston. "Efficient synthesis of pyridines via a sequential solventless aldol condensation and Michael addition" *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2001**, 1, 3258-3264.



amónico en ácido acético glacial rinde la bromofenilterpiridina **tpyBr** con un elevado grado de pureza. De esta forma se ahorra muchísimo tiempo, además de litros de disolvente. Un problema que puede tener este tipo de reacciones es la baja reproducibilidad ya que no siempre se muele del mismo modo ni con la misma fuerza.

Se hicieron varios ensayos recogidos en la Tabla 4 variando las cantidades de los reactivos, los tiempos de reacción en sólido, la base utilizada, la forma de adicionar los reactivos y la fuente de nitrógeno.

El primer ensayo (E1) se realiza con dos equivalentes de base y 2-acetilpiridina de forma que la relación 2-acetilpiridina/p-bromobenzaldehído/Base es 2:1:2. Se obtiene un sólido amarillo que se refluje en una disolución de acetato amónico en ácido acético glacial. En este caso se obtiene la bromoterpiridina tpyBr aparentemente pura, sin embargo, tras recrystalizar el rendimiento es tan sólo del 22%.

**Tabla 4. Condiciones ensayadas en la síntesis de la bromofenilterpiridina (TPyBr) sin disolvente.**

Ensayo	2-acetilpiridina (10 mmol)	p-Br-benzaldehído (10 mmol)	Base (10 mmol)	Tiempo	Rto.
<b>E1</b>	2	1	2 NaOH	10 min	22%
<b>E2</b>	2	1	2 NaOH	24h	15%
<b>E3</b>	1 + 1	1	2 KOH	24h	24%
<b>E4</b>	1 + 1	1	2 KOH	10 min	23%

Para intentar mejorar el rendimiento se realiza un segundo ensayo (**E2**) aumentando el tiempo de reacción a 24 horas, pero se observa que el rendimiento empeora. Se realiza otro ensayo (**E3**) en el que se adiciona un equivalente de

acetilpiridina y a los tres minutos el otro. Se muele en el mortero durante diez minutos y cuando se ha formado el sólido amarillo se deja agitar a temperatura ambiente 24 horas. Luego se refluye durante dos horas en la disolución de acetato amónico en ácido acético y se precipita con agua. Aunque la bromoterpiridina está aparentemente pura, se recrystaliza y el rendimiento que se obtiene es del 24%.

En el último ensayo (**E4**), se lleva a cabo la reacción moliendo sólo durante diez minutos, pero en este caso, el sólido obtenido en el mortero no se refluye en una disolución de acetato amónico en ácido acético glacial sino en amoniaco al 32% en un tubo sellado durante dos horas. En este caso el rendimiento después de recrystalizar es del 23% pero el ahorro tanto económico como ecológico es muchísimo mayor que en los casos anteriores.

Como los rendimientos obtenidos por esta ruta “ecológica” son bajos, se están investigando otras metodologías limpias distintas para llevar a cabo la síntesis de la bromoterpiridina **tpyBr**, como la síntesis bajo radiación microondas.<sup>134</sup>

El éster fosfoterpiridina **tpyP(OEt)<sub>2</sub>** se obtiene a partir de la bromoterpiridina **tpyBr** mediante una reacción de Arbuzov<sup>135</sup> con trietilfosfito catalizada por Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> con un rendimiento del 61% (Esquema 11). Pese a ser comercial, el Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> utilizado en esta reacción ha sido sintetizado inmediatamente antes de usarlo, pues se observaron mejoras en el rendimiento y reducción del tiempo de reacción.

<sup>134</sup> a) Shujiang Tu, Tuanjie Li, Feng Shi, “A convenient one-pot synthesis of 4'-Aryl-2,2':6',2''-terpyridines and 2,4,6-triarylpyridines under microwave irradiation”. *Syn*, **2005**, 18, 3045-3050. b) Shujiang Tu, Runhong Jia, Bo Jiang, Junyong Zhang. “Kröhnke reaction in aqueous media: one-pot clean synthesis of 4'-aryl-2,2':6',2''-terpyridines” *Tetrahedron* **2007**, 63, 381-388.

<sup>135</sup> Bhattacharya, A.K.; Thyagarajan, G., “The Michaelis-Arbuzov rearrangement”, *Chem. Rev.*, **1981**, 81, 415.

La caracterización del compuesto **tpyP(OEt)<sub>2</sub>** se realiza mediante espectroscopia <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN y <sup>31</sup>P-RMN en CDCl<sub>3</sub>. En el espectro de <sup>1</sup>H-RMN del éster fosfenilterpiridina **tpyP(OEt)<sub>2</sub>** (Figura 67) se observan variaciones en los desplazamientos químicos de las señales aromáticas respecto a las del bromoderivado **tpyBr** y la aparición de señales complejas pertenecientes al grupo etilfosfonato incorporado.

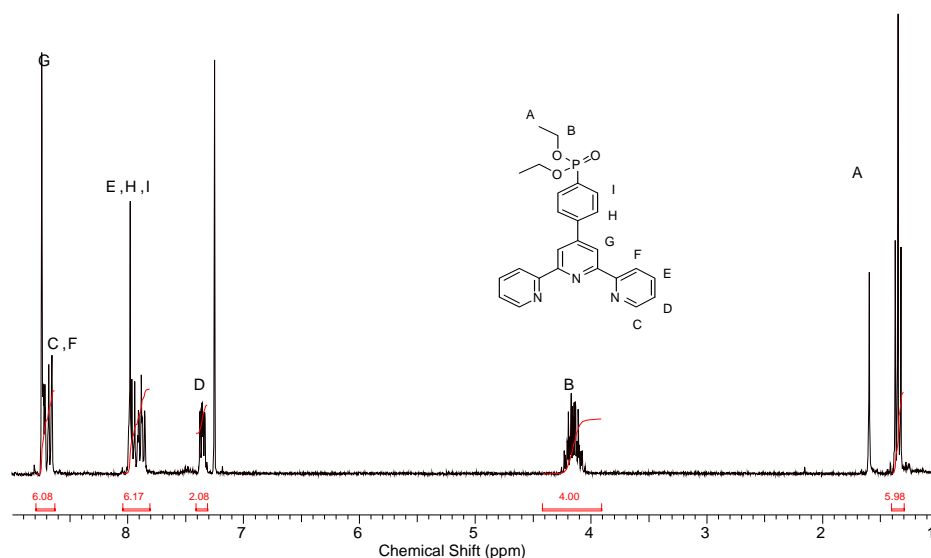


Figura 67. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de la éster fosfenilterpiridina **tpyP(OEt)<sub>2</sub>**.

Así el H-1 presenta un ligero apantallamiento, mientras que H-5, H-6 y H-7 sufren un desapantallamiento más notable como consecuencia de la presencia del átomo de fósforo en el anillo. Igualmente aparecen las señales correspondientes a los etilos del grupo fosfonato que presentan una multiplicidad compleja debido al acoplamiento con el fósforo.

En el espectro de <sup>13</sup>C-RMN (Figura 68) aparecen las señales de todos los carbonos aromáticos y también puede observarse que las señales de los etilos del fosfonato aparecen como dobletes debido al acoplamiento con el fósforo.

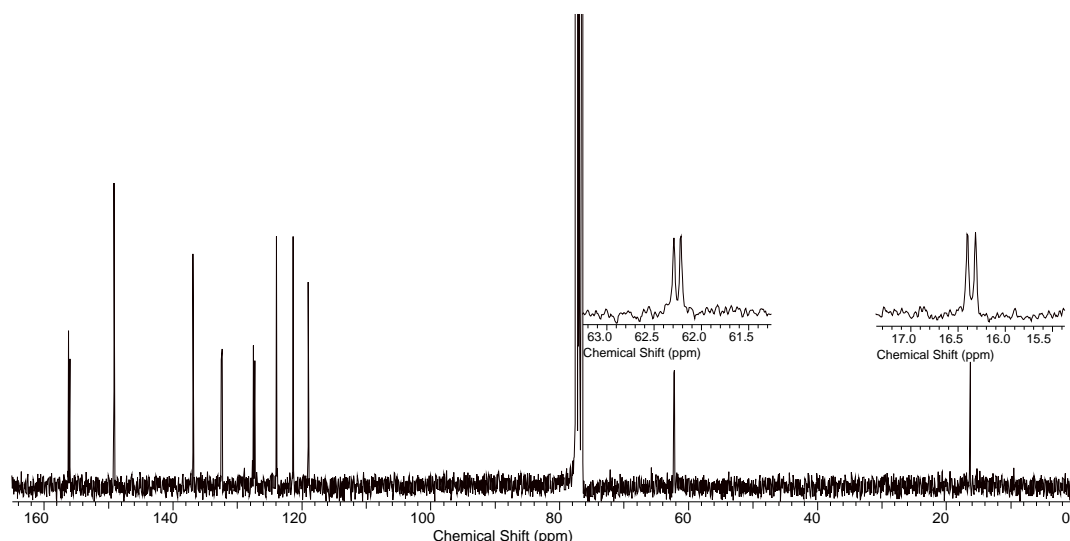


Figura 68. Espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN de la éster fosfopeniliterpiridina  $\text{tpyP}(\text{OEt})_2$  y ampliación para ver acoplamiento con el fósforo.

Una vez preparada la  $\text{tpyP}(\text{OEt})_2$ , se procede a la preparación del complejo siguiendo la ruta sintética representada en el Esquema 11. Así, se forma el complejo de rutenio a partir de una sal comercial de Rutenio (III), el  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  siguiendo el procedimiento descrito por Risch y col.<sup>136</sup>

La reacción del éster fosfopeniliterpiridina  $\text{tpyP}(\text{OEt})_2$  con  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en EtOH conduce al complejo de rutenio  $\text{Ru}(\text{tpyP}(\text{OEt})_2)\text{Cl}_3$ , de color rojo oscuro, que se aísla por precipitación del medio de reacción. Se lava repetidas veces con etanol para quitar los restos de complejo con dos bipyridinas unidas. La caracterización se realiza mediante espectroscopia IR y  $^{31}\text{P}$ -RMN. El espectro de infrarrojo se muestra en la Figura 69.

Se observan las tensiones CH de los carbonos aromáticos del ligando en la región situada entre  $3080\text{--}3030\text{ cm}^{-1}$  y las correspondientes a los etilos del ligando entre  $2840\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ . En el espectro de  $^{31}\text{P}$ -RMN se observa una señal a  $-10.7\text{ ppm}$  correspondiente al fósforo del éster fosfónico.

<sup>136</sup> Winter A., Hummel J., Risch N. "Oligo(U-terpyridines) and their ruthenium (II) complexes: synthesis and structural properties". *J. Org. Chem.* **2006**, *41*, 4862-4871.

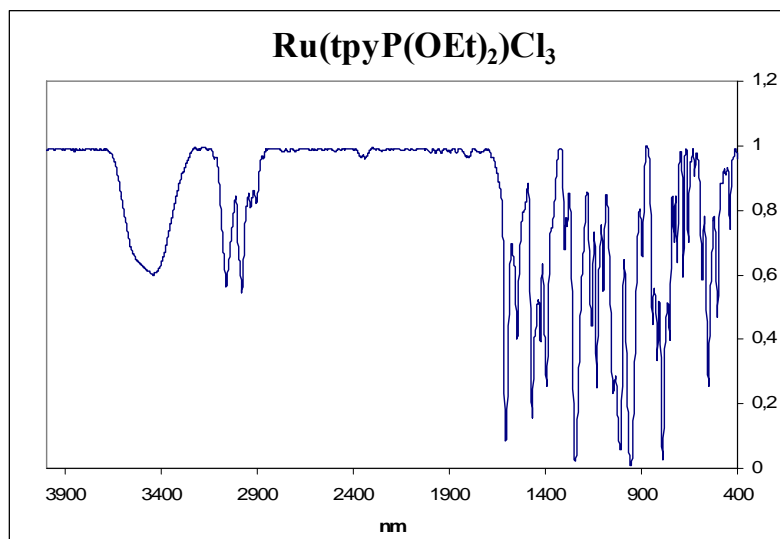


Figura 69. Espectro IR (KBr)  $\text{Ru}(\text{tpyP}(\text{OEt})_2)\text{Cl}_3$ .

La hidrólisis ácida del grupo dietilfosfonato de  $\text{Ru}(\text{tpyP}(\text{OEt})_2)\text{Cl}_3$  conduce al complejo  $\text{Ru}(\text{tpyP})\text{Cl}_3$ . Al igual que en el caso anterior, los datos espectroscópicos confirman que la hidrólisis ha sido completa por lo que se procede a realizar la última etapa de intercambio de los ligandos cloro por isotiocianatos.

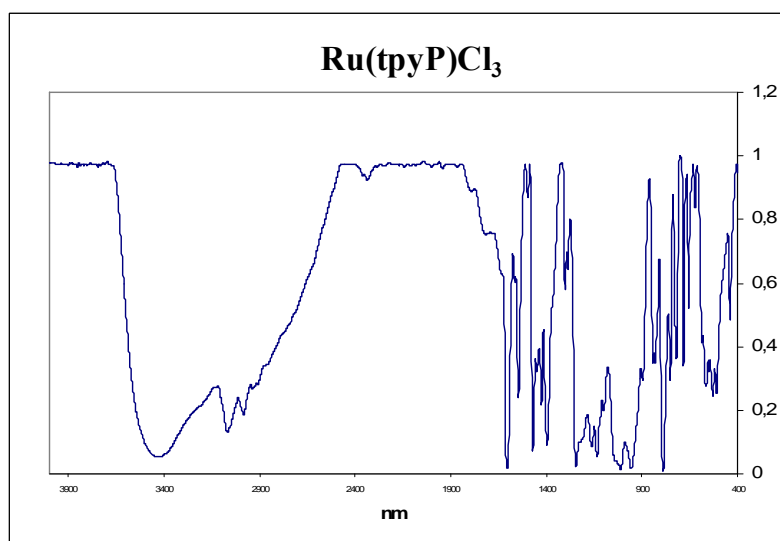


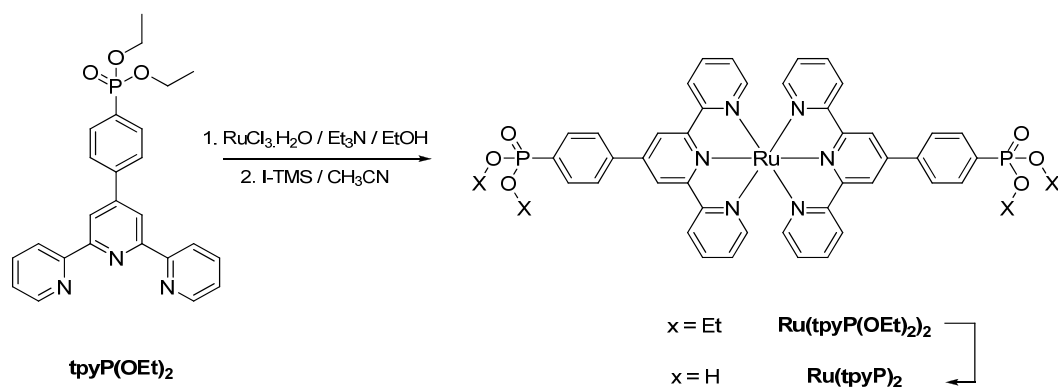
Figura 70. IR (KBr)  $\text{Ru}(\text{tpyP})\text{Cl}_3$ .

Del espectro de infrarrojo de **Ru(tpyP)Cl<sub>3</sub>** recogido en la Figura 70, cabe destacar las tensiones OH alrededor de 3000 cm<sup>-1</sup> debido a la presencia de los OH del ácido fosfónico.

El último paso de la síntesis consiste en el intercambio de los cloros por los grupos NCS con un gran exceso de KSCN. El intercambio de estos ligandos produce una variación cambio del color, de rojo a al azul. La reacción de sustitución se lleva a cabo con un exceso de KSCN en DMF y agua a reflujo. Se elimina el disolvente a sequedad y se lava varias veces con agua el sólido de color morado oscuro obtenido **Ru(tpyP)(NCS)<sub>3</sub>**.

Este complejo es una forma de introducir complejos con grupos NCS de forma covalente en la fase **γ-ZrP** mediante reacciones de intercambio topotáctico, para obtener materiales que puedan ser estudiados como posibles DSSC.

Finalmente y una vez preparada la **tpyP(OEt)<sub>2</sub>** se preparó un complejo de rutenio formado por dos de ellas, para ser introducido mediante reacciones de intercambio topotáctico en la fase **γ-ZrP** y formar materiales pilareados en los que pudiesen introducirse posteriormente viológenos intercalados.



Esquema 13. Síntesis del complejo **Ru(tpyP)<sub>2</sub>**.

De esta forma se preparó el complejo **Ru(tpyP)<sub>2</sub>** siguiendo el Esquema 13.

En la Figura 71 se muestra el espectro <sup>1</sup>H-RMN (300MHz) del complejo **Ru(tpyP(OEt)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** y puede observarse claramente que no coincide con el de la **tpyP(OEt)<sub>2</sub>** de la Figura 67. A 4.10 ppm aparece el multiplete correspondiente a los metilenos del grupo etilo, muy complejo debido al acoplamiento con el fósforo y 1.25 ppm aparecen las señales de los CH<sub>3</sub>. En la zona aromática pueden distinguirse seis multipletes uno de los cuales integra para el doble que el resto. Corresponden a cada grupo de hidrógenos equivalentes que, por doble simetría, debe estar formado por cuatro hidrógenos.

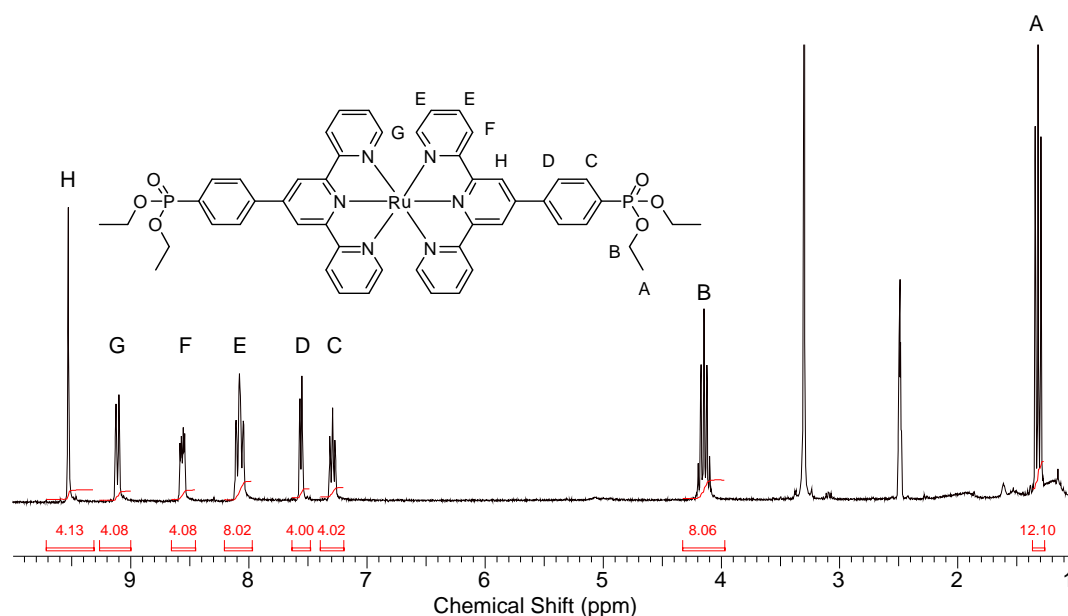


Figura 71. <sup>1</sup>H-RMN del complejo **Ru(tpyP)<sub>2</sub>**.

Una vez obtenido el **Ru(tpyP(OEt)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, se procede a su hidrólisis mediante HCl o ITMS para liberar los ácidos fosfónicos, obteniendo el complejo final

---

**Ru(tpyP)<sub>2</sub>**. Con este complejo se prepararan algunos materiales mediante reacciones de intercambio topotático con la fase  $\gamma$ -ZrP.



# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## CAPÍTULO 2:

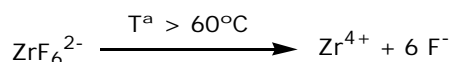
### PREPARACIÓN DEL FOSFATO DE ZIRCONIO



## 2. SÍNTESIS DEL FOSFATO DE ZIRCONIO EN FASE GAMMA: $\gamma$ -ZrP Y SUS DERIVADOS (UTILIZACIÓN DE MICROONDAS)

Una vez sintetizados los compuestos orgánicos que actuarán como colectores solares, el siguiente paso en la preparación de materiales organo-inorgánicos como posibles células solares es la síntesis de la matriz inorgánica que albergará estas moléculas.

La fase  $\gamma$ -ZrP se prepara a partir de  $\text{ZrOCl}_2$ , HF e hidrogenofosfato sódico o amónico.<sup>137</sup> El HF en presencia de Zr forma el complejo hexafluorozirconato, estable a temperatura ambiente, pero que descompone lentamente con temperaturas superiores a 60°C (Esquema 14). La lenta liberación de iones  $\text{Zr}^{4+}$ , en presencia de la sal amónica, favorece la precipitación homogénea del material y la formación de estructuras microcristalinas de  $\text{ZrPO}_4(\text{NH}_4\text{HPO}_4)$  como la mostrada en la Figura 72.<sup>138</sup>



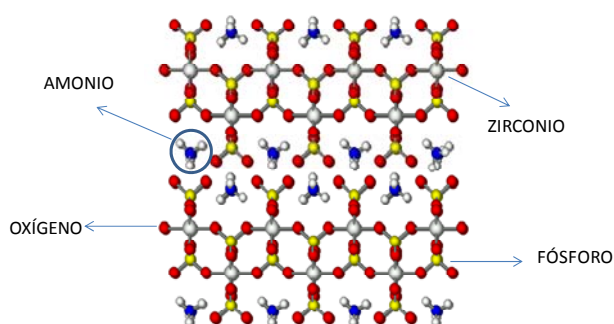
**Esquema 14.** Descomposición del hexafluorozirconato a temperaturas superiores a 60°C.

Para poder trabajar con la fase  $\gamma$ -ZrP es necesario reemplazar los iones amonio por hidrógeno ya que los primeros son como un pegamento que mantiene las láminas inorgánicas en íntimo contacto e impiden el acceso de otras especies a la región interlaminar. Para lograr el intercambio  $\text{NH}_4^+ / \text{H}^+$  es necesario tratar la

<sup>137</sup> a) Alberti, G.; Bernasconi, M.G.; Casciola, M., "Preparation of  $\gamma$ -Zirconium phosphate microcrystals with high degree of crystallinity and proton conductivity of their hydrogen and ammonium forms". *React. Polym.*, **1989**, *11*, 245. b) Clearfield, A.; Blessing, R.H.; Stynes, J.A., "New crystalline phases of zirconium phosphate possessing ion-exchange properties". *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1968**, *30*, 2249.

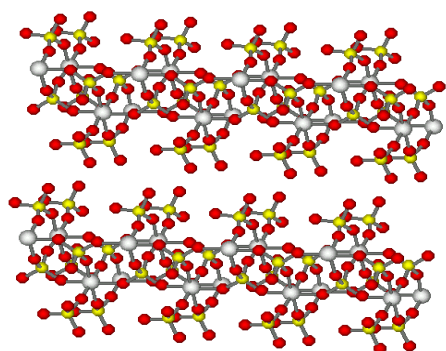
<sup>138</sup> Clearfield, A.; Poojary, D.M.; Zhang, B.; Dong, Y.; Peng, G., "X-ray powder structure of monoammonium-exchanged phase of  $\gamma$ -Zirconium phosphate,  $\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{NH}_4\text{HPO}_4)$ ". *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 13616.

sal  $\text{ZrPO}_4(\text{NH}_4\text{HPO}_4)$  con HCl (ver parte experimental). La difusión de los protones en la región interlaminar es muy lenta y el protocolo experimental resulta largo y tedioso (aproximadamente 40 h).



**Figura 72.** Estructura determinada por Clearfield para  $\text{ZrPO}_4(\text{NH}_4\text{HPO}_4)$

En definitiva, la fase  $\gamma\text{-ZrP}$  (Figura 73) se obtiene en cantidades del orden de las decenas de gramos, después de un lento proceso hidrotermal a  $100^\circ\text{C}$  durante 3 días y de un concienzudo y tedioso tratamiento ácido (casi 2 días), con un rendimiento global aproximado del 50%. El producto final se caracteriza mediante análisis elemental (ausencia de nitrógeno),  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN en estado sólido (Figura 74) y difracción de rayos X (Figura 75).



**Figura 73.** Modelo molecular de dos capas consecutivas de la fase  $\gamma$  de fosfato de zirconio ( $\gamma\text{-ZrP}$ ). Hay dos moléculas de agua por átomo de Zr en la región interlaminar que se han omitido para aumentar la claridad del modelo.

El espectro de  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN muestra dos picos a  $\delta = -9.7$  ppm (fosfato de la superficie de la lámina) y  $\delta = -27.6$  ppm (fosfato interno).<sup>139</sup> La señal más desapantallada puede variar su desplazamiento químico o desdoblarse en varias dependiendo del grado de hidratación del  $\gamma\text{-ZrP}$ .

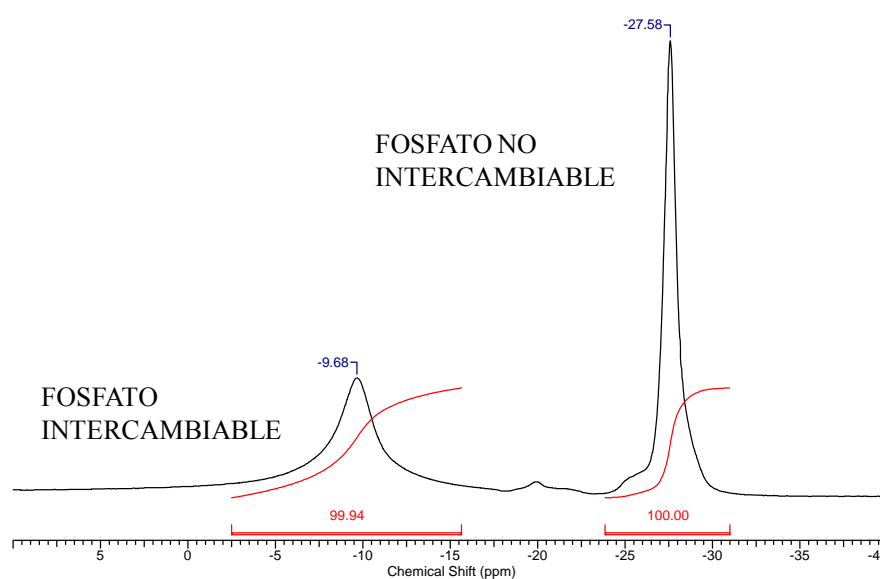


Figura 74. Espectro de  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN de  $\gamma\text{-ZrP}$ .

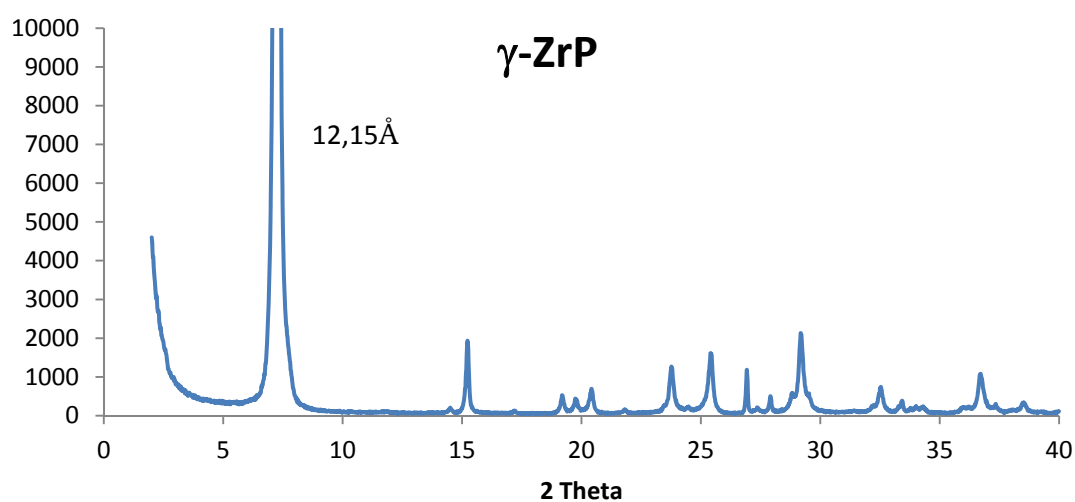


Figura 75. Difractograma de Rayos X de polvo de  $\gamma\text{-ZrP}$ .

<sup>139</sup> Clayden, N.J., "Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopic study of  $\gamma$ -Zirconium phosphate". *J. Chem. Dalton Trans.*, **1987**, 1877.

En el difractograma de rayos x de polvo de  $\gamma$ -ZrP se observa una señal intensa a  $2\theta = 7.22$  que corresponde a la distancia de  $12.2 \text{ \AA}$  que es la que sustentan entre si las láminas de la sal inorgánica.

## 2.1. Preparación de fase $\gamma$ -ZrP en el microondas

Sorprendentemente no hay precedentes en la bibliografía sobre la síntesis de fases laminares de fosfato de zirconio utilizando la irradiación de microondas (MO), a pesar de que esta técnica de calefacción parece estar especialmente indicada en el caso de las reacciones hidrotermales. Si esto fuera posible, se aumentaría de manera considerable las eficiencias energética y temporal del proceso.<sup>140</sup> Los detalles generales de la irradiación MO se han pormenorizado en la introducción.

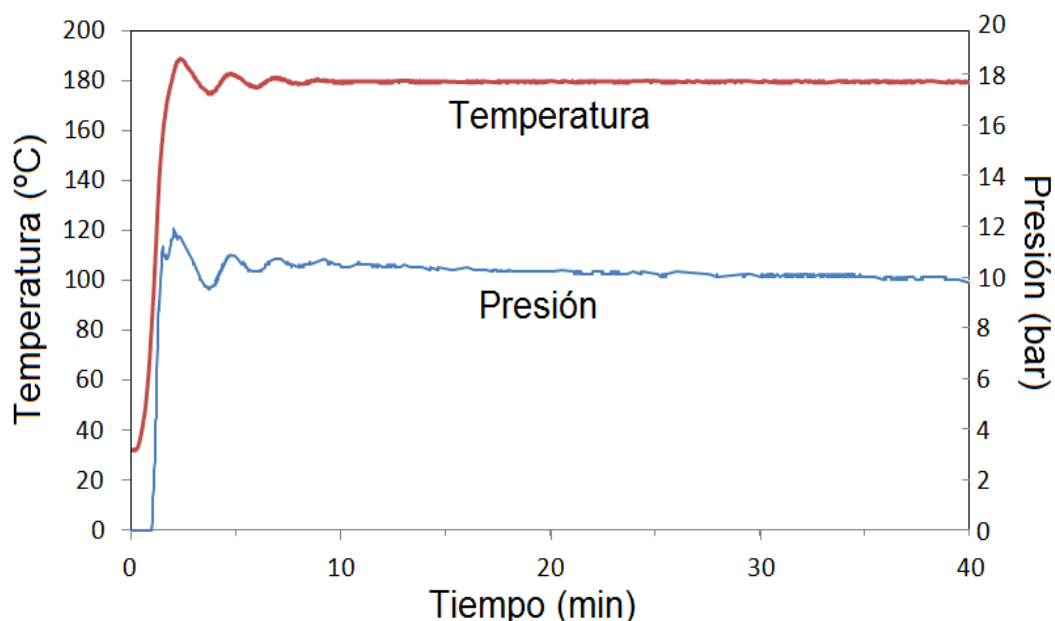
**Tabla 5. Conversión de tiempos y temperaturas en el microondas.**

Temp	Tiempos de reacción									
90	28	56	2	3	4	6	11	23	45	11
100	14	28	56	1.4	2	3	6	11	23	40
110	7	14	28	42	56	1.4	3	6	11	20
120	4	7	14	21	28	42	1.4	3	6	10
130	2	4	7	11	14	21	42	1.4	3	5
140	53	2	4	5	7	11	21	42	1.4	3
150	26	53	2	3	4	5	11	21	42	1
160	13	26	53	1	2	3	5	11	21	38
170	7	13	26	40	53	1	3	5	11	19
180	3	7	13	20	26	40	1	3	5	9
190	1.6	3	7	10	13	20	40	1	3	5

La Tabla 5 de tiempos y temperaturas basada en la ecuación de Arrhenius permite convertir las condiciones convencionales ( $100^\circ\text{C}$ , 3 días) en un calentamiento a  $180^\circ\text{C}$  durante 40 min con MO. Estos parámetros son muy razonables en tiempo y la temperatura produce una presión en el vial (20 mL)

<sup>140</sup> Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: New York, 1998, p.30. By permission of Oxford University Press.

aproximadamente mitad de la máxima (20 bar) recomendada por el fabricante del aparato (Figura 76).



**Figura 76.** Curvas de presión y temperatura observadas en el equipo de MO durante la reacción de formación de  $\text{ZrPO}_4(\text{NH}_4\text{HPO}_4)$ .

La Tabla 6 resume los resultados de las 5 reacciones llevadas a cabo en las diversas condiciones especificadas. Lo primero que salta a la vista es el rendimiento de sólido obtenido, que es prácticamente el doble cuando se utiliza MO. La calidad de la fase  $\gamma\text{-ZrP}$  obtenida con MO es excelente como lo muestran los espectros de difracción de rayos X (Figura 77) y de  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN en estado sólido (Figura 78). La comparación entre los espectros de difracción de rayos X de las fases  $\gamma\text{-ZrP}$  obtenidas en condiciones de estufa convencional (Figura 75) y de MO (Figura 77) sugiere que éste último presenta un grado de cristalinidad mayor al ser las señales más intensas.

En conclusión, la fase  $\gamma\text{-ZrP}$  se puede preparar con un elevado grado de pureza mediante irradiación MO. Sin embargo, hay que hacer notar que en nuestro

equipo (Biotage initiator 2.5) la reacción con MO sólo puede llevarse a cabo a una escala 100 veces menor (20 mL) que en la estufa convencional (2 L). Por tanto, para la obtención de 9.5 g de  $\gamma$ -ZrP, que es la cantidad obtenida en la escala de 2 L, se necesitaría repetir la reacción con MO unas 25 veces (ver Tabla 6, 9500 mg / 375 mg = 25.3). El tiempo total para repetir las reacciones con MO (podría llevarse a cabo de forma automatizada con un accesorio robotizado de cambio de muestras) sería de unas 17 h, lo que ya compara muy favorablemente con las 72 h que se necesitan en la estufa convencional.

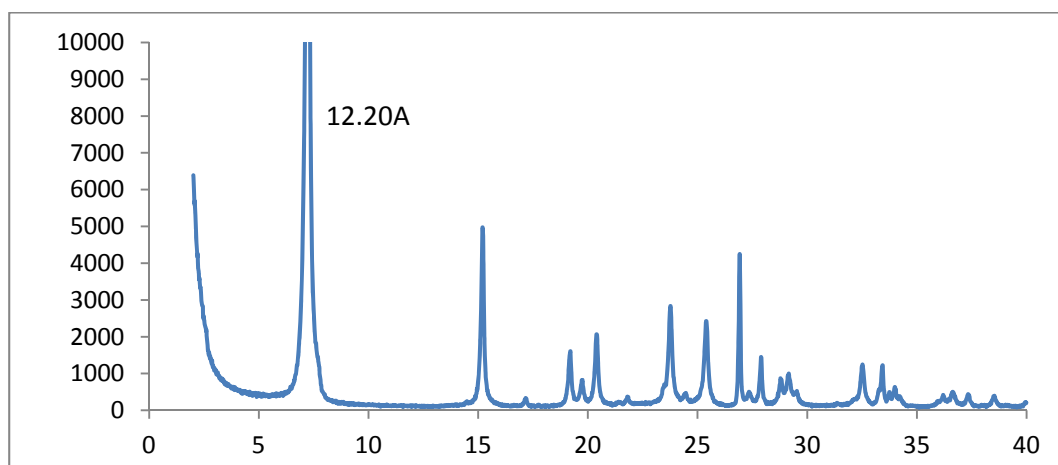
**Tabla 6. Comparación de los resultados de las distintas reacciones de preparación de  $\gamma$ -ZrP (ver texto).**

Parámetros y métodos	Reacción sin MO	Reacciones con MO				
		1	2	3	4	5
<b>ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (mg)</b> <sup>a</sup>	21660	217	217	433	433	433
<b>Síntesis</b> <sup>b</sup>	A	B	B	B	B	C
<b>Intercambio NH<sub>4</sub><sup>+</sup> / H<sup>+</sup></b> <sup>c</sup>	D	D	D	D	E	E
<b>Rendimiento final (mg)</b>	9500 (45%)	170 (80%)	172 (80%)	381 (89%)	369 (86%)	395 (92%)
<b>RX forma ácida (Å)</b>	12.15	12.17	12.32	12.26	12.20	12.18
<b>%N forma ácida</b>	0.02	0.09	0.06	0.10	0.03	0.02

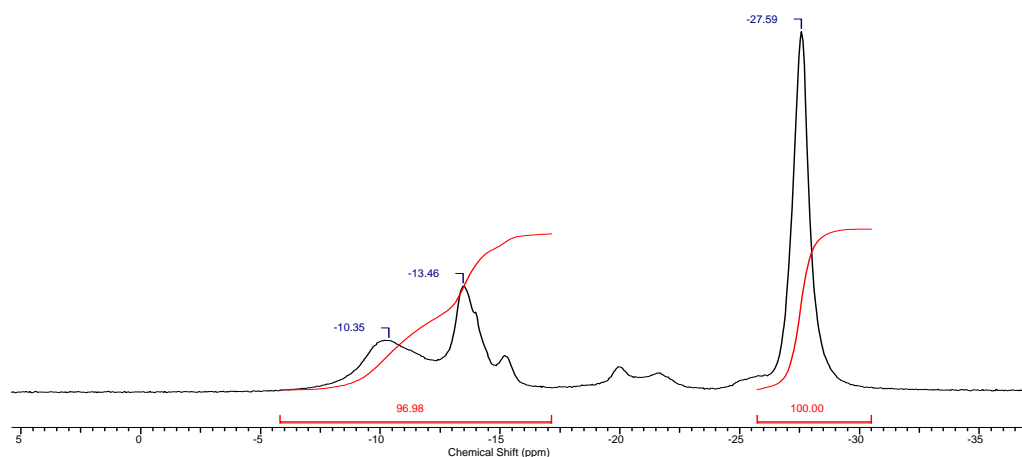
<sup>a</sup> Cantidad inicial de ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O presente en la mezcla de reacción (capacidad total: 2 L sin MO y 20 mL con MO). <sup>b</sup> A: 72 horas a 100°C; B: 40 minutos a 180°C; C: 20 minutos a 180°C. <sup>c</sup> D: 36 horas a 25°C con HCl 1N y 5 veces durante 30 minutos a 25°C con HCl 0.01N; E: 17 minutos a 90°C con HCl 1N y 5 veces durante 45 segundos a 70°C con HCl 0.01N.



Pero además hay que resaltar que el proceso de intercambio  $\text{NH}_4^+ / \text{H}^+$ , que en condiciones sin MO requiere unas 39 h, también lo hemos llevado a cabo en condiciones MO durante unos 20 min a  $70^\circ\text{C}$  (Tabla 6, reacciones 4 y 5;  $20 \text{ min} \times 25 = 8 \text{ h}$ ). Por tanto, la fabricación de unos 10 g de  $\gamma\text{-ZrP}$  sin MO requieren unas 120 h, mientras que con MO el tiempo se reduce a aproximadamente 30 h (Figura 79). El ahorro de tiempo es considerable pero lo es más aún el ahorro de energía, porque los procesos de calentamiento en el horno de MO son varios órdenes de magnitud más eficientes que en una estufa convencional.



**Figura 77.** Difractograma de rayos X representativo de la fase  $\gamma\text{-ZrP}$  preparada e hidrolizada mediante microondas (Reacción 4 de la Tabla 6).

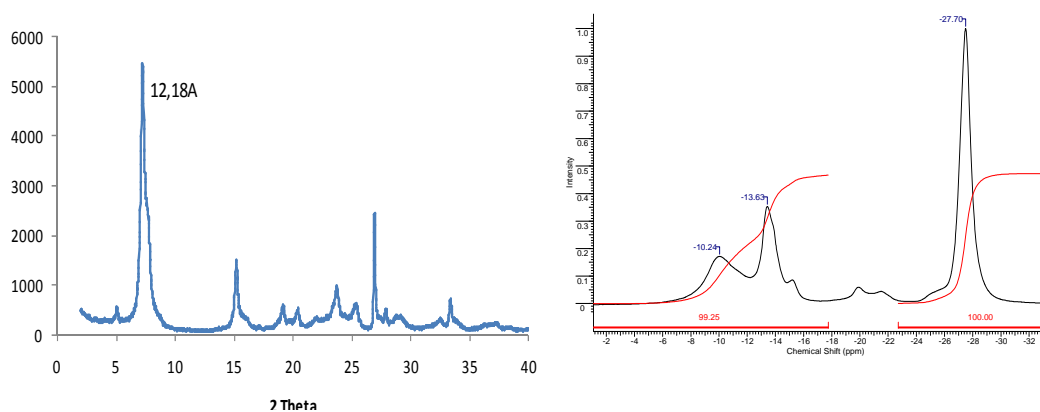


**Figura 78.** Espectro representativo de  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN de  $\gamma\text{-ZrP}$  preparada e hidrolizada mediante microondas (Reacción 4 de la Tabla 6).



**Figura 79.** Comparación entre los resultados de la síntesis de la fase  $\gamma$ -ZrP en condiciones convencionales y mediante el uso del microondas.

En el último experimento de este ensayo (E5), se preparó la fase  $\gamma$ -ZrP en el microondas reduciendo el tiempo de reacción a la mitad. Posteriormente se llevaron a cabo los procesos de hidrólisis también en el microondas. Tras el análisis de su difractograma y datos de análisis elemental y  $^{31}\text{P}$ -RMN se observó que era posible obtener una  $\gamma$ -ZrP con unas características prácticamente idénticas a las obtenidas en el ensayo previo (Ensayo 4, Tabla 6) en un tiempo mucho menor. Esto nos hizo valorar la cristalinidad del material frente a la rapidez en la síntesis, un aumento en el rendimiento y el ahorro económico.



**Figura 80.** Difractograma de RX y Espectro de  $^{31}\text{P}$ -RMN representativos del Ensayo 5 Tabla 6.

## 2.2. Intercalación de alquilaminas en fases ZrP

Como se ha mencionado en la introducción, las fases laminares de fosfato de zirconio son ácidas y permiten la intercalación de especies básicas como las aminas alifáticas.<sup>141</sup> De esta forma se obtienen nuevas fases cuyas láminas inorgánicas tienen una separación mayor. Esta mayor separación puede permitir la entrada de especies orgánicas de gran tamaño. Como la interacción de las aminas con la superficie de las láminas es relativamente débil y el proceso es en definitiva una reacción ácido-base reversible, las nuevas especies pueden ocupar el espacio interlaminar, expulsando las aminas previamente introducidas.

### 2.2.1. Intercalación de aminas en fase $\gamma$ -ZrP

El procedimiento habitual de intercalación de aminas alifáticas en la fase  $\gamma$ -ZrP<sup>142</sup> comprende la agitación de ésta en dispersión de agua/acetona a temperatura ambiente con la cantidad apropiada de amina durante 48 h (ver parte

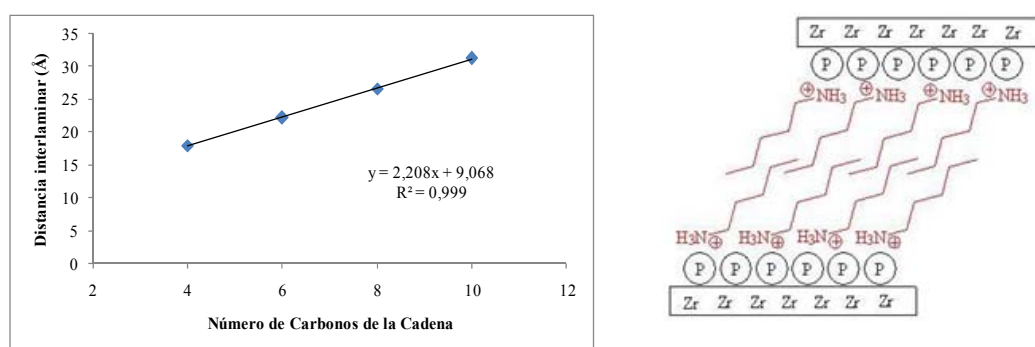
<sup>141</sup> a) Yamanaka, S.; Horibe, Y.; Tanaka, M., "Uptake of pyridine and n-butylamine by crystalline zirconium phosphate", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1976**, 38, 323. b) Clearfield, A.; Tindwa, R.M., "On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphates. XXI. Intercalation of amines by  $\alpha$ -zirconium phosphate", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1979**, 41, 871. c) Alberti, G.; Costantino, U., "Recent progress in the intercalation chemistry of layered  $\alpha$ -zirconium phosphate and its derivatives, and future perspectives for their use in catalysis", *J. Mol. Catal.*, **1984**, 27, 235. d) Costantino, U.; Casciola, M.; Di Croce, L.; Marmottini, F., "Intercalation of  $\alpha$ - $\omega$ -alkyldiamines in layered  $\alpha$ -zirconium phosphate and the inclusion behaviour of some of the intercalates obtained", *J. Incl. Phenom.*, **1988**, 6, 291. e) Kijima, T.; Ohe, K.; Sasaki, F.; Yada, M.; Machida, M., "Intercalation of dendritic polyamines by  $\alpha$ - and  $\gamma$ -zirconium phosphates", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1998**, 71, 141. f) Hasewaga, Y.; Matsuda, R.; Kisa, M.; Iso, M., "Intercalation of *N,N*-dimethyl-1-phenylethylamine into  $\alpha$ -zirconium phosphate", *J. Incl. Phenom. Mol. Macroc. Chem.*, **2002**, 42, 33. g) Hasewaga, Y.; Seki, H.; Tomita, I., "Intercalation of phenylethylamines into  $\alpha$ -zirconium phosphate and characterization of intercalates", *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, **1991**, 10, 313. h) Matsubayashi, G.; Okuno, S., "Direct intercalation of pyridinium-derivative cations into  $\alpha$ -zirconium phosphate interlayer by a redox reaction and fluorescence behavior of the intercalation compounds", *Inorg. Chem. Acta*, **1996**, 245, 101. i) Costantino, U.; Casciola, M.; Peraio, A., "Intercalation compounds of  $\alpha$ -zirconium hydrogen phosphate with heterocyclic bases and their ac conductivity", *Solid State Ionics*, **1991**, 46, 53.

<sup>142</sup> de la Mata Segarra, M.J., "Materiales porosos órgano-inorgánicos derivados de fase  $\gamma$  de fosfato de Zirconio y ácidos fosfónicos", Tesis Doctoral, UAM, **2003**.

experimental). De nuevo nos preguntamos si este proceso se podría llevar a cabo mediante el uso de MO.

Con fines comparativos, se ha llevado a cabo en esta Tesis Doctoral la intercalación de butil, hexil, octil y decilamina en  $\gamma$ -ZrP en condiciones convencionales. Los resultados se resumen en la Figura 81 y en la Tabla 7 y son idénticos a los producidos con anterioridad, tanto en nuestro laboratorio como en la bibliografía (ver introducción).

La distancia interlamina corresponde a la formación de una bicapa de alquilaminas que no se encuentran perpendiculares a las láminas sino formando un ángulo próximo a los 50°. El número de moléculas de amina introducidas es próximo al de fosfatos superficiales, lo que sugiere que cada uno de ellos ha protonado una molécula de amina.



**Figura 81.** Representación de la distancia interlamina experimental en función del n° de carbonos de la cadena de la amina intercalada.

**Tabla 7. Nivel de incorporación y distancia interlaminar de diversos alquilamonios en  $\gamma$ -ZrP.**

<b>Amonio</b>	<b>Eq. amina intercalada/eq. <math>\gamma</math>-ZrP<sup>a</sup></b>	<b>Distancia interlaminar (Å) (Acondicionado)<sup>b</sup></b>
<b>Butil</b>	0.85	18.02
<b>Hexil</b>	1.05	22.18
<b>Octil</b>	1.20	26.66
<b>Decil</b>	1.25	31.25

<sup>a</sup> Relación molar amina:Zr deducida del análisis elemental. <sup>b</sup> Se mantiene el material 72h en un desecador con una disolución de BaCl<sub>2</sub> saturada que proporciona una humedad relativa del 90%

Utilizando la tabla de conversión de tiempos/temperaturas (ver introducción) del horno de MO, 48h a 25°C corresponden a 11 minutos a 105°C. Con estas condiciones se lleva a cabo la intercalación de las aminas alifáticas de la Tabla 2 utilizando MO.

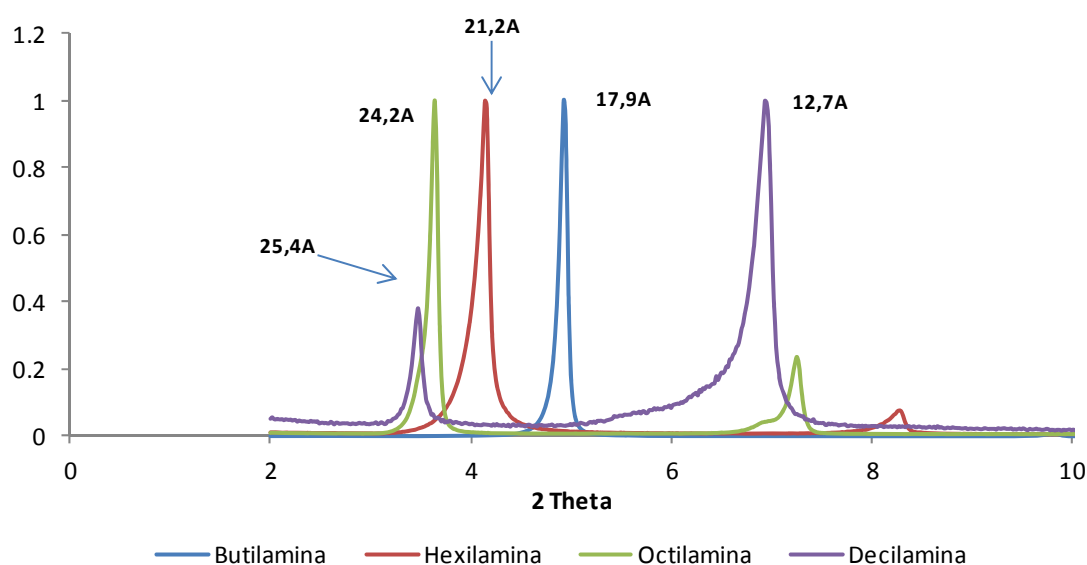
**Tabla 8. Intercalación de distintas aminas en la fase  $\gamma$ -ZrP.**

<b>Amina Intercalada</b>	<b>Fórmula Molecular (ZrPO<sub>4</sub>)<sub>100</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>100</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>a</sub>(Amina)<sub>b</sub></b>		<b>Distancia interlaminar(Å)</b>
	<b>a</b>	<b>b</b>	
<b>Butilamina</b>	100	96	18.0
<b>Hexilamina</b>	10	100	21.2
<b>Octilamina</b>	30	100	24.2
<b>Decilamina</b>	5	100	25.4 y 12.7

Los resultados de difracción de rayos X se muestran en la Figura 82. La intercalación de las aminas C4, C6, C8 y C10 da lugar a picos que corresponden a distancias interlaminares de 17.9, 21.2, 24.2 y 25.4 Å, respectivamente. Las dos primeras distancias (aminas C4 y C6) se corresponden bastante bien con las

observadas para la intercalación realizada sin MO (Tabla 7). Sin embargo, las otras dos son significativamente menores. Además, a medida que la cadena es más larga, los productos de intercalación muestran señales de difracción en el entorno del correspondiente a la fase  $\gamma$ -ZrP nativa.

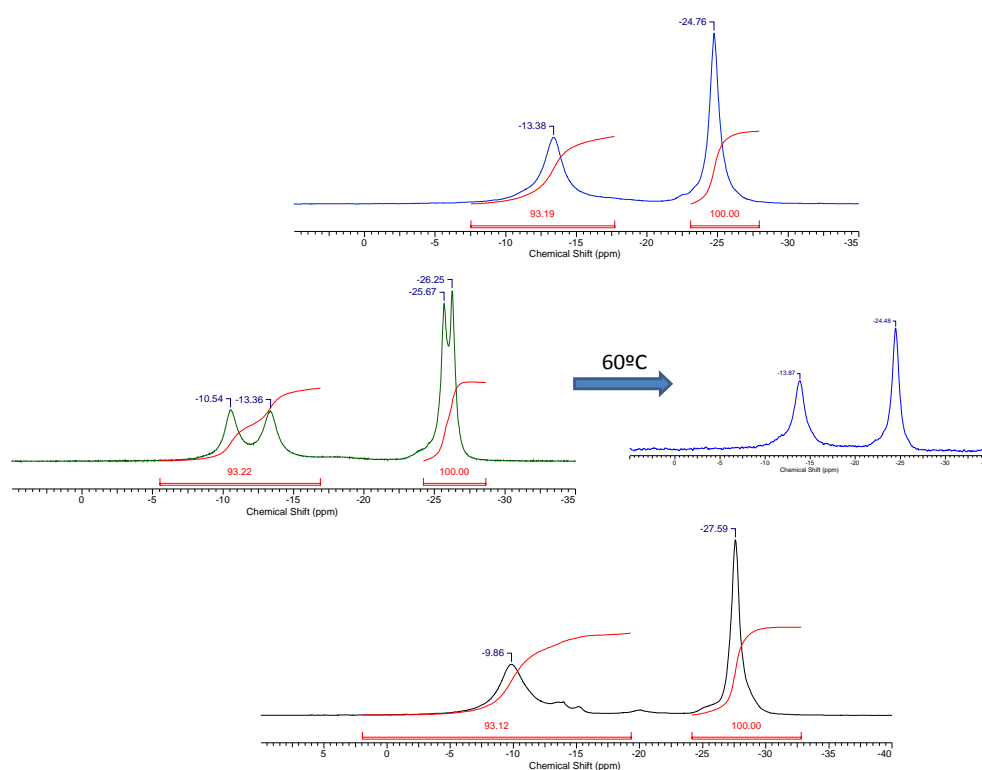
En el caso de la amina C10 este último domina. Esto sugiere que en las condiciones elegidas de MO (11 min, 105°C), las aminas se intercalan más difícilmente cuanto más larga es la cadena. La mayor hidrofobicidad de estas últimas puede requerir tiempos más largos de reacción.



**Figura 82.** Difractograma de la fase  $\gamma$ -ZrP intercalada con aminas alifáticas de distinta longitud.

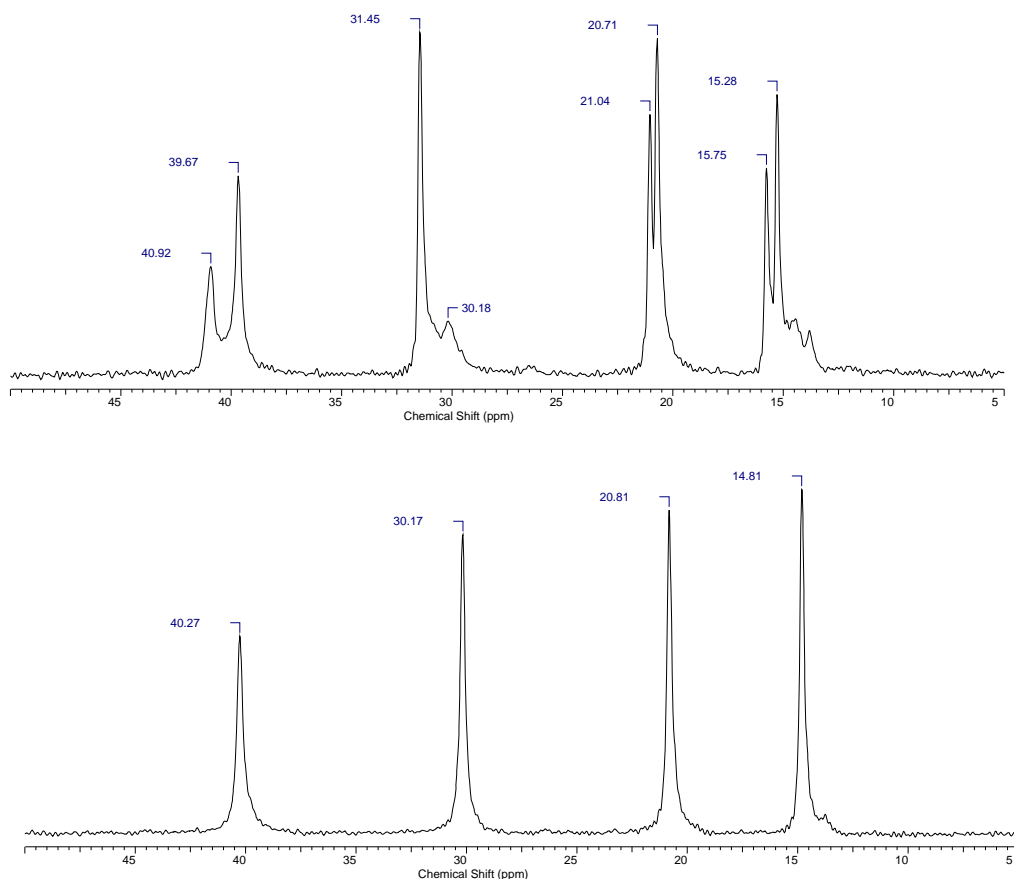
Por otra parte la Figura 83 muestra los espectros de  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN en estado sólido del resultado de intercalar butil y hexilamina en  $\gamma$ -ZrP utilizando MO. Se continúan observando las señales propias de la fase  $\gamma$ -ZrP, lo que demuestra que el proceso de intercalación con MO no altera la fase inorgánica. La variación de los desplazamientos químicos, sobre todo de la señal de los fosfatos superficiales, es la consecuencia de la interacción ácido-base de la intercalación. En el caso de

la butilamina se observa un desdoblamiento de las señales que desaparece si la muestra se calienta durante 12 h a 60°C. El desdoblamiento se observa incluso en el espectro de  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-RMN (Figura 84).



**Figura 83.**  $^{31}\text{P}$ -MAS RMN de la fase  $\gamma$ -ZrP pura (abajo) e intercalada con butilamina (intermedio) hexilamina (arriba).

Para descartar el microondas como posible fuente de estos desdoblamientos, se lleva a cabo el experimento de intercalación de butilamina en las condiciones habituales (48 horas a temperatura ambiente) utilizando las mismas cantidades que en el microondas. Tras analizar ambos espectros de  $^{31}\text{P}$ - y  $^{13}\text{C}$ -RMN se observa que también se produce este desdoblamiento y que igualmente desaparece tras un ligero proceso de calefacción.

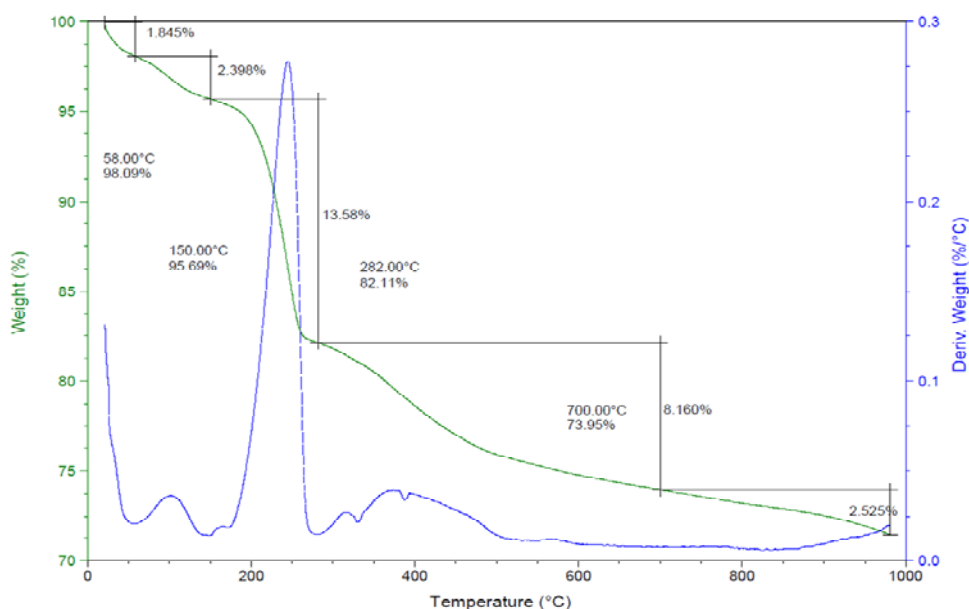


**Figura 84.** Espectros  $^{13}\text{C}$ -RMN (MAS) de la fase  $\gamma$ -ZrP intercalada con butilamina en el microondas antes (arriba) y después de la calefacción a 60° durante 12h (abajo).

Tras estas observaciones se concluye que el desdoblamiento de las señales de la fase  $\gamma$ -ZrP tanto en  $^{13}\text{C}$ - como en  $^{31}\text{P}$ -RMN son debidas a una mayor incorporación de agua.

Esta mayor incorporación de agua podría explicarse debido a que la butilamina es menos hidrófoba que la hexilamina, tiene un tamaño menor y los huecos que ésta deja pueden ser rellenados por moléculas de agua que permanezcan allí más tiempo que en el otro caso. Para observar este fenómeno se realiza un TGA de la muestra (Figura 85), observándose dos tipos distintos de moléculas de agua, lo que corrobora los resultados observados por resonancia magnética.





**Figura 85. TGA de la fase  $\gamma$ -ZrP intercalada con butilamina en Microondas.**

Estos hechos vuelven a sugerir que la intercalación de aminas puede llevarse a cabo tanto a temperatura ambiente durante 48 horas como en tan solo 11 minutos en el microondas. Hay que señalar que los materiales obtenidos mediante ambos procesos utilizando tanto la hexilamina como la butilamina son exactamente iguales pero no ocurre lo mismo en el caso de aminas de cadena más larga.

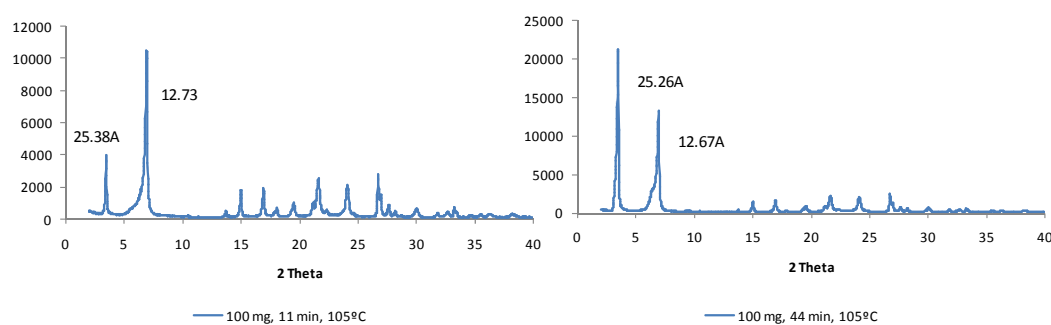
Los difractogramas de la Figura 82 y los datos de la Tabla 7, muestran que los resultados de la intercalación de aminas de cadena larga, como la decilamina son los que más difieren de los resultados obtenidos en condiciones de temperatura ambiente. La distancia interlaminar obtenida se mantiene en 25.4 Å, mientras que cuando la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente es de 31.2 Å. Los datos de análisis elemental evidencian que la incorporación de la amina es la máxima posible, por lo que la única explicación es que la cadena carbonada necesita un tiempo mayor o unas condiciones más enérgicas para adoptar su disposición final.

Por ello se llevan a cabo unos ensayos variando el tiempo de reacción y la temperatura que se resumen en la Tabla 9.

**Tabla 9. Condiciones de intercalación de decilamina en fase  $\gamma$ -ZrP.**

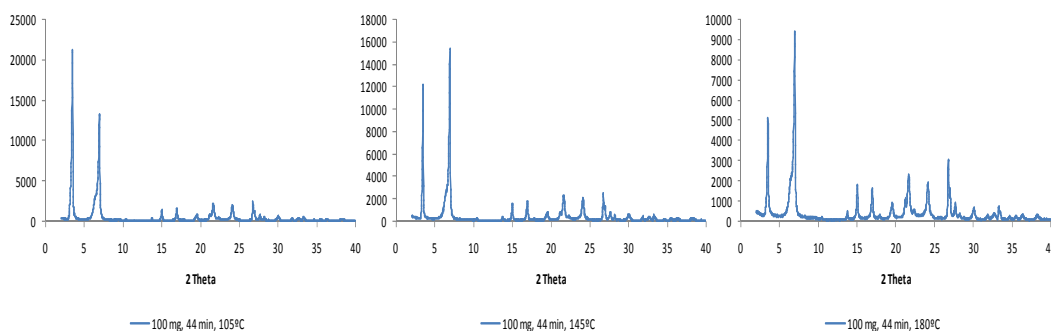
Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Fórmula molecular (ZrPO <sub>4</sub> ) <sub>100</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>100</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>a</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> N) <sub>b</sub>		Distancia Interlaminar (Å)
		a	b	
11	105	5	100	25.38 12.73
44	105	20	96	25.26 12.67
44	145	20	96	25.26 12.67
44	180	20	94	25.38 12.73

Tras realizar estos experimentos, se observaron varios detalles en los difractogramas (ver Figura 86). Por un lado, un aumento en el tiempo de reacción provocaba un aumento en la intensidad del pico de difracción de mayor distancia interlaminar (25.26Å).



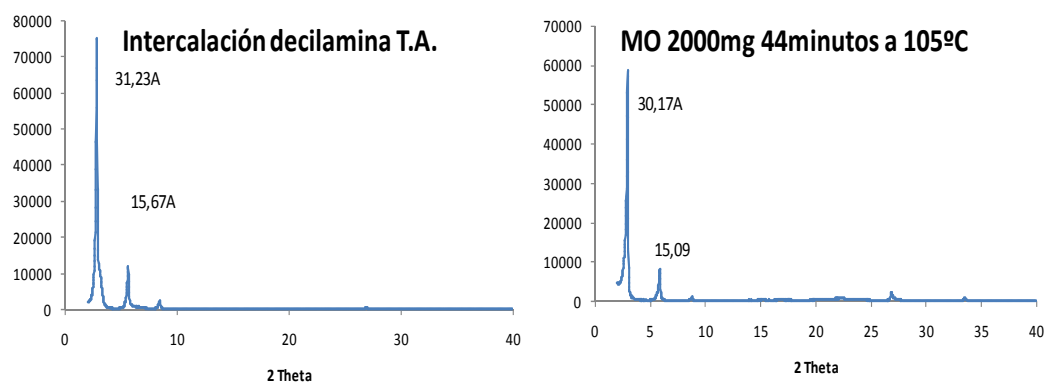
**Figura 86. Comparación de los difractogramas de la intercalación de aminas a 105°C a 11 y 44 minutos de reacción.**

A la vista de estos resultados se realizaron ensayos con largos tiempos de reacción variando la temperatura de la misma.



**Figura 87.** Comparación de los difractogramas de la intercalación de aminas con un tiempo de reacción de 44 minutos a distintas temperaturas, 105, 145 y 180°C.

En este caso se observó que el aumento de temperatura no se traduciría en una mejora del difractograma sino en un aumento de anchura de las señales derivado de una pérdida de cristalinidad. Finalmente, sólo quedaba por variar el parámetro “concentración” (ver Figura 87). Por ello se llevó un último ensayo con un tiempo de reacción largo (44 minutos) a la temperatura habitual de 105°C y con la máxima concentración posible. El resultado fue sorprendente (ver Figura 88), obteniéndose una fase intercalada con decilamina exactamente igual a aquella que se realizaba en condiciones de temperatura ambiente, pero con la consiguiente reducción temporal y energética.



**Figura 88.** Comparación entre los difractogramas de la fase  $\gamma$ -ZrP intercalada con decilamina a temperatura ambiente durante 48h y con microondas durante 44 minutos a 105°C.

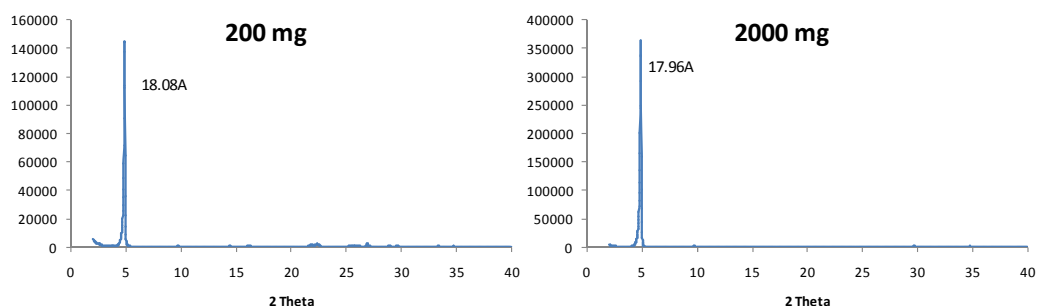
### 2.2.1.1. Escalado de la intercalación de alquilaminas en $\gamma$ -ZrP utilizando microondas.

A la vista de los buenos resultados obtenidos al aumentar la concentración en la reacción de intercalación de decilamina en fase  $\gamma$ -ZrP utilizando microondas y para ver el efecto que ésta tiene en las distintas aminas se llevan a cabo varios ensayos aumentando la cantidad de fase  $\gamma$ -ZrP y de amina que se va a introducir, manteniendo el volumen de disolvente constante. En el primer ensayo realizado se utilizaron 100 mg de fase  $\gamma$ -ZrP en 10 mL de agua y 4 equivalentes de la correspondiente amina disuelta en 10 mL de acetona, de esta forma hay 100 mg en 10 mL de agua y 10 mL de acetona. Se elige esta cantidad inicial porque 20 mL es el volumen máximo que puede introducirse en el microondas.

Como se explicó en el apartado anterior, a la vista de la Tabla 5, la reacción de intercalación de aminas en la fase  $\gamma$ -ZrP se lleva a cabo durante 11 minutos a 105°C en el microondas. Con estas condiciones se aumenta progresivamente la cantidad de fase  $\gamma$ -ZrP desde 100 mg hasta 2000 mg para el mismo volumen de reacción obteniéndose los distintos materiales:

**Tabla 10. Escalado de la intercalación de butilamina en fase  $\gamma$ -ZrP.**

$\gamma$ -ZrP inicial(mg)	Fórmula molecular		Distancia Interlaminar (Å)	$^{31}\text{P}$ -MAS-RMN $\delta$ (ppm)
	(ZrPO <sub>4</sub> ) <sub>100</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>100</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>c</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N) <sub>d</sub>			
	c	d		
100	150	96	18.08	-10.51, -13.31, -25.64, -26.22
500	100	96	18.02	-10.51, -13.31, -25.64, -26.22
1000	100	99	18.02	-10.63, -13.31, - 25.71, -26.26
2000	100	98	17.96	10.46, -13.20, -25.58, -26.16

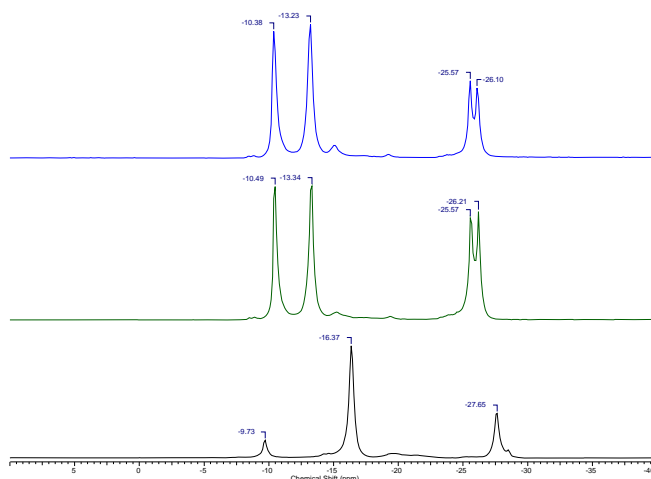


**Figura 89. Difractogramas del escalado de la intercalación de butilamina en fase  $\gamma$ -ZrP al doble (izquierda) y veinte veces más (derecha).**

Como muestra la Figura 89, todos los difractogramas contienen una señal muy intensa, correspondiente a la distancia producida por la intercalación de la butilamina en la fase  $\gamma$ -ZrP. Esta señal presenta la misma anchura a mitad de altura en todos los casos, lo que evidencia que todos los materiales tienen un grado de cristalinidad muy parecido.

Por otra parte, los datos de la Tabla 10 muestran que la cantidad de butilamina introducida, analizada mediante técnicas de análisis químico elemental, es prácticamente la misma en todos los ensayos realizados. También se observa que los datos de  $^{31}\text{P}$ -RMN son prácticamente idénticos (Figura 90).

En el espectro de resonancia de sólidos de fósforo con polarización cruzada, aparecen tres picos en la fase  $\gamma$ -ZrP de partida, dos correspondientes a los fosfatos intercambiables, a -9.73 hidratado y a -16.37 con un grado menor de hidratación, y otra a -27.65 correspondiente a los fosfatos no intercambiables. Al llevar a cabo la reacción de intercalación con butilamina en una concentración cinco veces mayor (verde) y veinte veces mayor (azul) que la inicial se observan sólo las dos señales correspondientes a los fosfatos no intercambiables y a los intercambiables hidratados de igual forma. Al igual que ocurría en el primer caso (ver Figura 83) en que se utilizaban 100 mg, estas señales se desdoblán en dos.



**Figura 90.**  $^{31}\text{P}$ -RMN CP Fase  $\gamma$ -ZrP (negro), con butilamina con 500 mg (verde) y con butilamina con 2000 mg (azul).

Este fenómeno se observa también en los espectros de irradiación directa. Como se explicó anteriormente, este desdoblamiento corresponde a una incorporación de agua en el material y desaparece tras un ligero proceso de calefacción.

**Tabla 11.** Escalado de la intercalación de distintas alquilaminas (2000 mg).

Además se estudia también el comportamiento de los materiales al escalar la reacción de intercalación de alquilaminas cuando éstas tienen una cadena más larga. Para ello se realizan varios ensayos con hexilamina, octilamina y decilamina en las mismas condiciones utilizando 2000 mg de la fase  $\gamma$ -ZrP nativa.

Amina	Distancia
	Interlaminar (Å)
Hexilamina	20.96
Octilamina	24.33
Decilamina <sup>a</sup>	30.17

<sup>a</sup>Reacción llevada a cabo durante un tiempo cuatro veces mayor al resto (44 minutos) 105°C.

Todos los datos analíticos obtenidos justifican que el escalado de la intercalación de aminas alifáticas con cadenas de hasta diez carbonos en fase  $\gamma$ -ZrP puede llevarse a cabo utilizando hasta 20 veces más en la misma cantidad de

disolvente obteniendo los mismos resultados. De esta forma se reduce considerablemente el consumo de disolvente empleado, la cantidad de residuos generados y de tiempo empleado en llevar a cabo la reacción, que pasa de 48 horas a tan solo 11 minutos.

Aunque el fosfato de zirconio en fase gamma es el principal objeto de esta Tesis Doctoral, también se han preparado algunos materiales y ensayos con la fase  $\alpha$ -ZrP. Como ya se explicó con más detalle en la introducción las principales diferencias entre una fase y otra residen en la distancia interlaminar, 5 Å mayor en el caso de la  $\gamma$ -ZrP; Además ésta posee unos grupos fosfato intercambiables que permiten introducir compuestos orgánicos en la matriz sin modificar su estructura laminar.

### 2.2.2. Intercalación de alquilaminas en fase $\alpha$ -ZrP utilizando Microondas

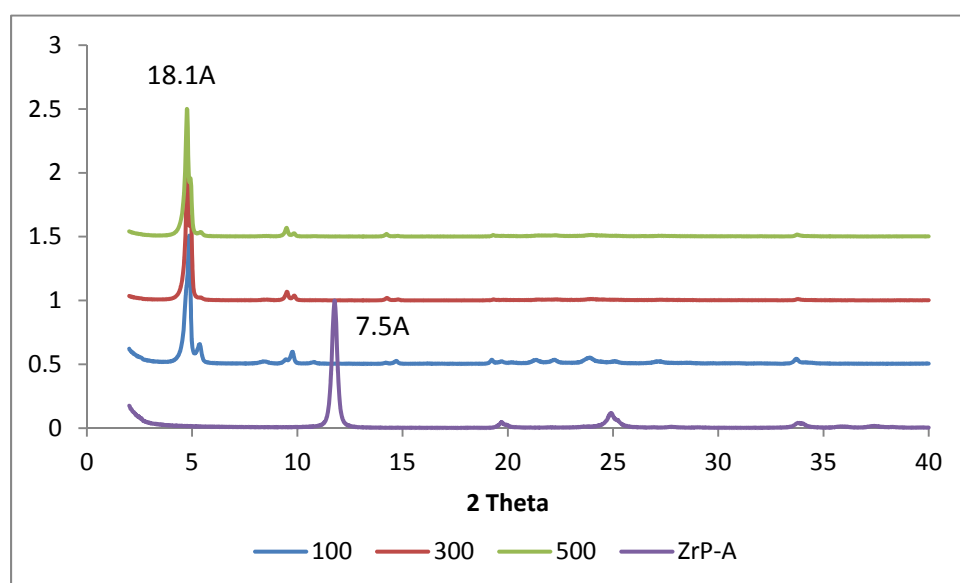
Se lleva a cabo un estudio de intercalación de butilamina en fase  $\alpha$ -ZrP análogo al realizado en el apartado anterior con la fase  $\gamma$ -ZrP. En este caso también se realizan distintos ensayos aumentando la concentración de la matriz inorgánica y de butilamina.

**Tabla 12. Escalado de la intercalación de butilamina en fase  $\alpha$ -ZrP.**

$\alpha$ -ZrP inicial(mg)	Fórmula molecular		Distancia Interlaminar (Å)	$^{31}\text{P}$ -MAS-RMN $\delta$ (ppm)
	$\text{Zr}_{100}(\text{HPO}_4)_{200}(\text{H}_2\text{O})_c(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N})_d$			
	c	d		
100	90	150	18.14	-16.21
300	55	173	18.46	-15.30
500	20	172	18.59	-15.30

En los difractogramas de la

Figura 91 se observa cómo la distancia interlaminar varía de 7.5 Å, típica de la fase  $\alpha$ -ZrP hasta 18 Å aproximadamente que es la distancia propia de la intercalación de butilamina.



**Figura 91.** Difractograma comparativo de la fase  $\alpha$ -ZrP (morado) y los materiales intercalados con butilamina con 100mg (azul), 300mg (rojo) y 500mg (verde), de abajo a arriba.

De los ensayos realizados puede concluirse, que es posible la intercalación y el escalado de aminas alifáticas de hasta diez carbonos en el fosfato de zirconio tanto su forma  $\alpha$  como en la  $\gamma$ . Esta nueva metodología reduce notablemente la cantidad de residuos generados en la reacción y el tiempo necesario para llevarla a cabo.



# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## CAPÍTULO 3: PREPARACIÓN DE MATERIALES



### 3. PREPARACIÓN DE MATERIALES

#### 3.1. Intercalación simple de Ru(bpy)<sub>3</sub> y viológenos P, D y MD

El procedimiento utilizado es muy sencillo. Se suspende la fase  $\gamma$ -ZrP en una mezcla 1:1 de agua : acetona (10 mg/mL) y se calienta a 80°C durante 35 minutos para que se produzca la exfoliación. Sobre esta suspensión se añade el complejo Ru(bpy)<sub>3</sub> y/o el viológeno correspondiente disueltos a su vez en agua:acetona 1:1. El conjunto se mantiene en agitación a 80°C durante 72 horas. El sólido se centrifuga y se lava tres veces con la disolución de agua:acetona. Por último, el material se seca en una estufa a 100°C durante 24 horas y se acondiciona durante 72 horas en un desecador que contiene una disolución saturada de BaCl<sub>2</sub> (90% de humedad relativa).

La Tabla 13 resume los resultados más importantes entresacados de las numerosas veces que estas reacciones se han repetido.

Las dos primeras entradas de la Tabla 13 ponen de manifiesto que el complejo Ru(bpy)<sub>3</sub> se intercala fácilmente en la fase  $\gamma$ -ZrP, siendo la cantidad intercalada controlable mediante la estequiometría inicial de la reacción. Teniendo en cuenta que el espacio disponible por zirconio es de 35.8 Å<sup>2</sup> y que cada Ru(bpy)<sub>3</sub> puede considerarse aproximadamente como una esfera de unos 12 Å de diámetro, con un área en proyección de unos 100 Å<sup>2</sup>, sólo sería posible introducir un máximo de 18-20 complejos de rutenio por cada 100 átomos de zirconio. Las condiciones empleadas para preparar el material **5** (entrada 1, 0.3 equivalentes de complejo) indican que un ligero exceso de Ru(bpy)<sub>3</sub> es suficiente para conseguir la máxima intercalación. En cualquier caso nuestro objetivo es dejar espacio para la incorporación de los viológenos.

**Tabla 13. Resultados de la intercalación del complejo  $Ru(bpy)_3$  y/o viológenos en  $\gamma$ -ZrP.**

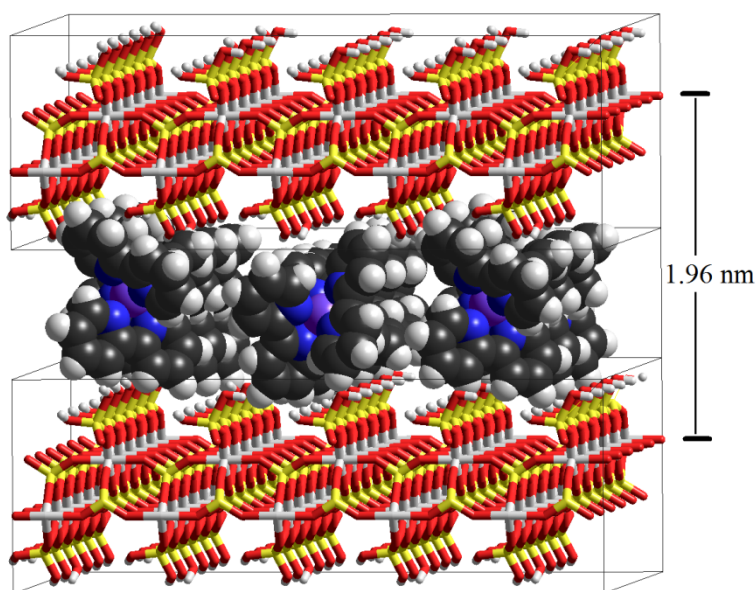


Ent	Mat	Relación molar <sup>a</sup>		Análisis Elemental (calc.)			TXRF Ru	Fórmula molecular				$d_{100}$ (Å)
		$Ru(bpy)_3$	Viológeno	%C	%H	%N		x	y	z	w/100	
1	5	0.3	0	17.5 (17.2)	2.8 (2.5)	3.5 (4.0)	18	22	0	0	3	19.6
2	6	0.1	0	15.9 (16.0)	3.1 (3.2)	2.1 (2.2)	9	11	0	80	2	17.8
3	7	0.2	0.2 MD	11.9 (11.8)	2.4 (2.6)	2.3 (2.2)		4	18	0	2	16.4
4	8	0.2	0.2 P	12.8 (12.6)	2.5 (2.6)	2.3 (2.7)		6	19	0	2	14.4
5	9	0.2	0.2 D	9.7 (9.9)	1.9 (1.9)	2.0 (2.1)		4	14	0	1	12.2
6	10	0.4	0.2 D	11.3 (12.0)	2.1 (2.0)	2.5 (2.6)		7	13	0	1	19.6
7	11	0.4	0.2 MD	13.7 (13.6)	2.6 (2.6)	2.7 (2.8)		8	15	0	2	16.5
8	12	0.4	0.2 P	11.9 (11.9)	2.3 (2.5)	2.7 (2.6)		8	12	0	2	14.4
9	14	Mat 5	0.4 D	16.2 (16.4)	2.6 (2.6)	3.4 (3.7)		17	6	0	2	19.2
10	15	Mat 5	0.4 MD	16.4 (16.0)	2.5 (2.6)	3.4 (3.6)		16	6	0	2	19.2
11	16	Mat 5	0.4 P	15.9 (15.7)	2.5 (2.6)	3.4 (3.6)		16	6	0	2	19.3
12	17	Mat 6	1.2 D	15.0 (15.0)	2.6 (2.8)	2.6 (2.5)		10	7	43	1.8	18.1
13	18	Mat 6	1.2 MD	15.1 (15.0)	2.6 (2.8)	2.6 (2.5)	13	10	8	35	2	17.8
14	19	Mat 6	1.2 P	15.0 (15.0)	2.6 (2.7)	2.6 (2.6)	11	10	7	40	1	17.8

<sup>a</sup> Relación molar en la mezcla inicial referida a Zr. En las entradas 9-14 el material de partida no es la fase  $\gamma$ -ZrP nativa sino el material indicado que ya contiene el complejo  $Ru(bpy)_3$  intercalado

La intercalación de  $Ru(bpy)_3$  en  $\gamma$ -ZrP produce un aumento considerable de la distancia interlaminar en el rango de 17.8-19.6 Å, dependiendo del nivel de intercalación (entradas 1 y 2). Considerando el espesor de las láminas (aprox. 7 Å)

y el diámetro estimado del complejo (aprox. 12 Å) el resultado es razonable (Figura 92).

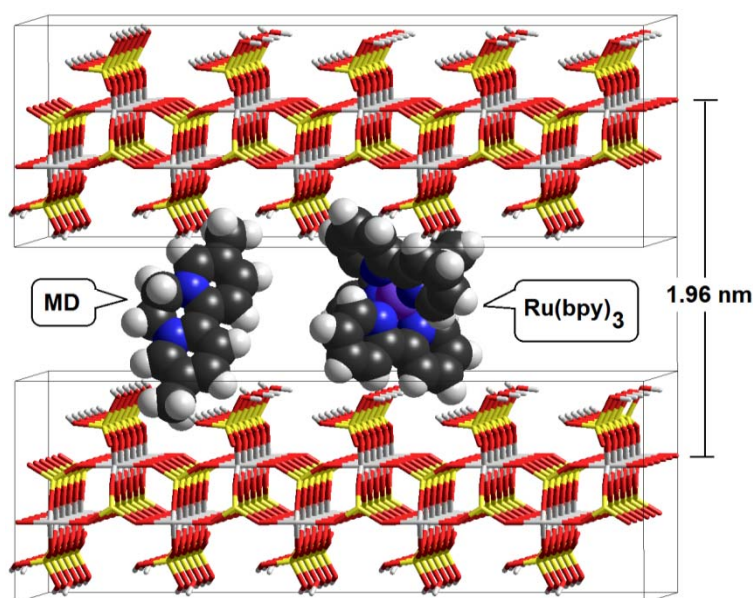


*Figura 92. Modelo molecular de una porción de  $\gamma$ -ZrP intercalado con  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  a la distancia interlamina experimental.*

Las entradas 3-8 de la Tabla 13 indican que, cuando se quieren introducir el complejo  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  y los viológenos a la vez, la fase  $\gamma$ -ZrP es más afín por estos últimos, ya que el nivel de incorporación del complejo puede considerarse despreciable, incluso aunque la relación molar inicial sea de 0.4 equivalentes. Salvo en un caso (material 6), las distancias interlaminares son demasiado pequeñas (14-15 Å de media) como para suponer que el  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  se ha intercalado. Por tanto, la intercalación simultánea de ambas especies no es un buen método, probablemente porque los viológenos que entran los primeros hacen como de pegamento entre las capas, impidiendo la entrada del complejo mucho más voluminoso.

Sin embargo, los viológenos pueden introducirse una vez que ya se ha intercalado el  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ . Las entradas 14-19 de la Tabla 13 lo demuestran. Sin embargo, la cantidad de viológeno que se introduce no es muy alta y parece independiente de la concentración inicial del mismo. En el caso de los materiales

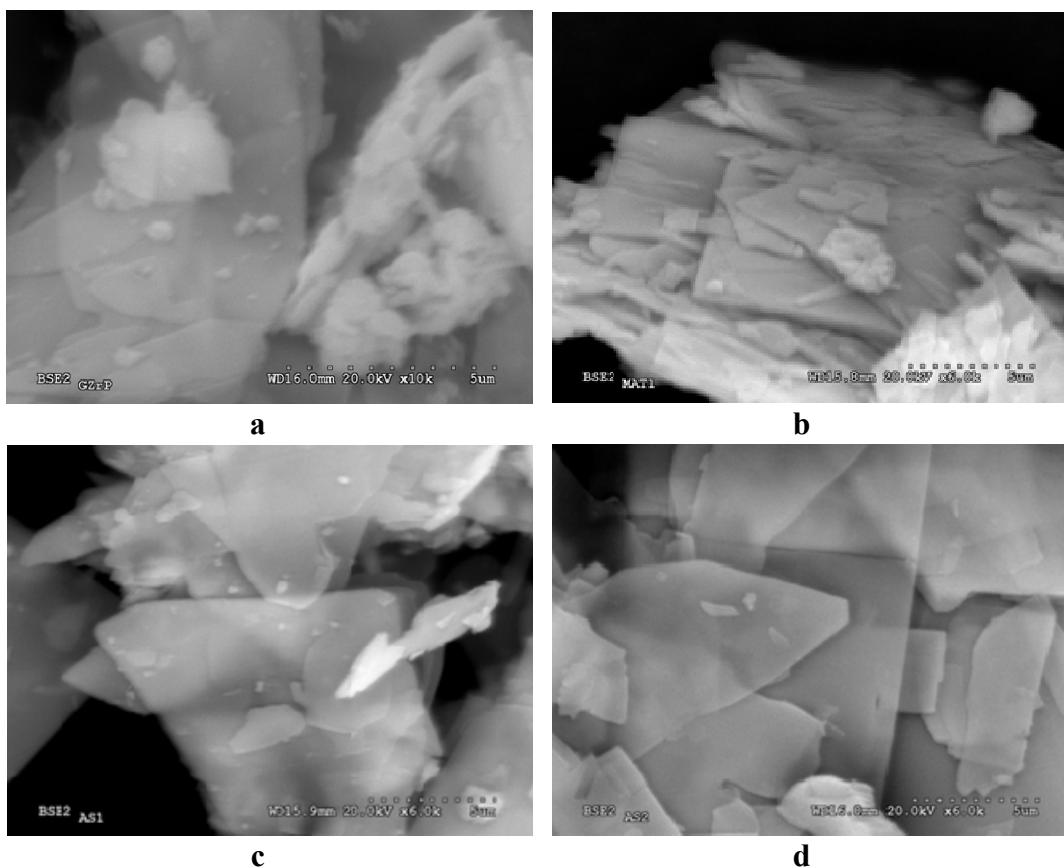
**14-16**, donde la cantidad de complejo es próxima a la máxima posible, no es extraña la baja incorporación de viológeno. En el caso de los materiales **17-19**, el área disponible debe estar en torno a los  $800 \text{ \AA}^2$ . El número de viológenos incorporados aumenta ligeramente pero lo hace de forma prácticamente independiente al volumen de la molécula. Incluso en el caso de **MD**, el viológeno más voluminoso, la incorporación es ligeramente mayor.



*Figura 93. Modelo molecular de una porción de  $\gamma$ -ZrP intercalado con  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  y MD a la distancia interlaminar experimental.*

Esto sugiere que cuando el  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  ya se encuentra entre las láminas del  $\gamma$ -ZrP los viológenos se incorporan con su eje molecular más largo aproximadamente perpendicular al plano de las láminas, ocupando así el menor área posible (Figura 93).

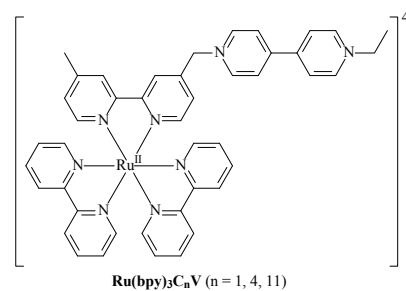
Las imágenes de microscopía electrónica (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) permiten visualizar la estructura laminar de la fase  $\gamma$ -ZrP (Figura 94) y que esta se mantiene después de la intercalación del complejo  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  y los viológenos.



**Figura 94.** Imágenes SEM: a) fase  $\gamma$ -ZrP nativa; b) material 5; c) material 17; d) material 19 (ver Tabla 13).

### 3.2. Intercalación de diadas $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{CnV}$

El procedimiento experimental empleado para la intercalación de las diadas  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{CnV}$  es el mismo que el usado para el complejo  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ . Los materiales obtenidos poseen un color naranja intenso y los resultados se indican en la Tabla 14.



**Tabla 14. Resultados de la intercalación de las diadas  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{C}_n\text{V}$  en  $\gamma\text{-ZrP}$ .**



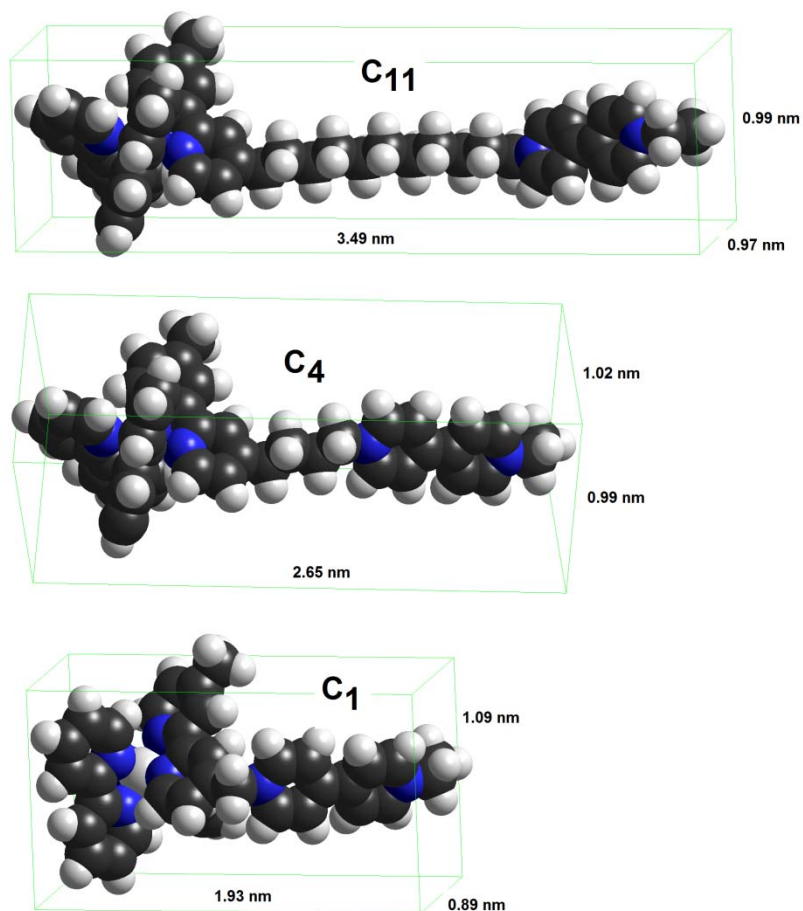
Ent.	Mat.	Relación molar diada <sup>a</sup>	Análisis Elemental (calc.)			TXRF Ru	Fórmula molecular				$d_{100}$ (Å)
			%C	%H	%N		n	x	z	w/100	
1	29	0.14	20.0 (20.3)	3.6 (3.6)	2.4 (2.7)		1	11	100	2	19.3
2	32	0.25	15.4 (15.1)	2.9 (2.8)	2.5 (3.0)	9	4	11	0	2.1	19.3
3	35	0.25	17.0 (16.9)	3.2 (3.7)	1.7 (1.8)		11	6	75	2	17.0

<sup>a</sup> Relación molar en la mezcla inicial referida a Zr.

La Figura 95 contiene los modelos moleculares de las diadas  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{C}_n\text{V}$  indicándose las medidas principales.

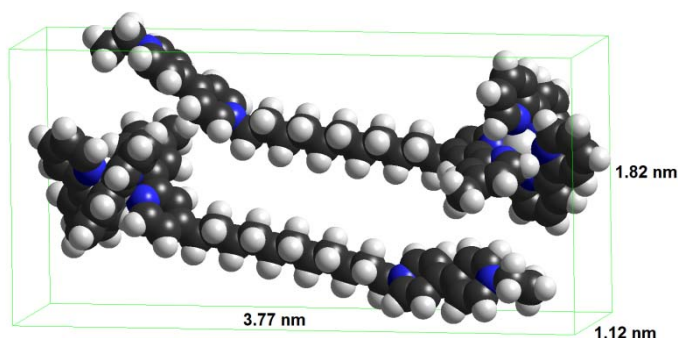
Teniendo en cuenta que las láminas de la fase  $\gamma\text{-ZrP}$  tienen un espesor de aproximadamente 7 Å (0.7 nm), las distancias interlaminares observadas (1.7-1.93 nm; Tabla 14) sugieren que las diadas se disponen con su eje más largo paralelo a la superficie de las capas. De esta manera el área en proyección de las tres diadas  $\text{C}_1\text{V}$ ,  $\text{C}_4\text{V}$  y  $\text{C}_{11}\text{V}$  es de aproximadamente 210, 270 y 350 Å<sup>2</sup>, por lo que en el área disponible correspondiente a 100 átomos de Zr (1790 Å<sup>2</sup>), se podrían albergar 8, 6 y 5 moléculas de  $\text{C}_1\text{V}$ ,  $\text{C}_4\text{V}$  y  $\text{C}_{11}\text{V}$ , respectivamente. El valor experimental es más alto, lo que sugiere un empaquetamiento cooperativo de las diadas como se muestra en la Figura 96 para la diada  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{C}_{11}\text{V}$  como ejemplo representativo.





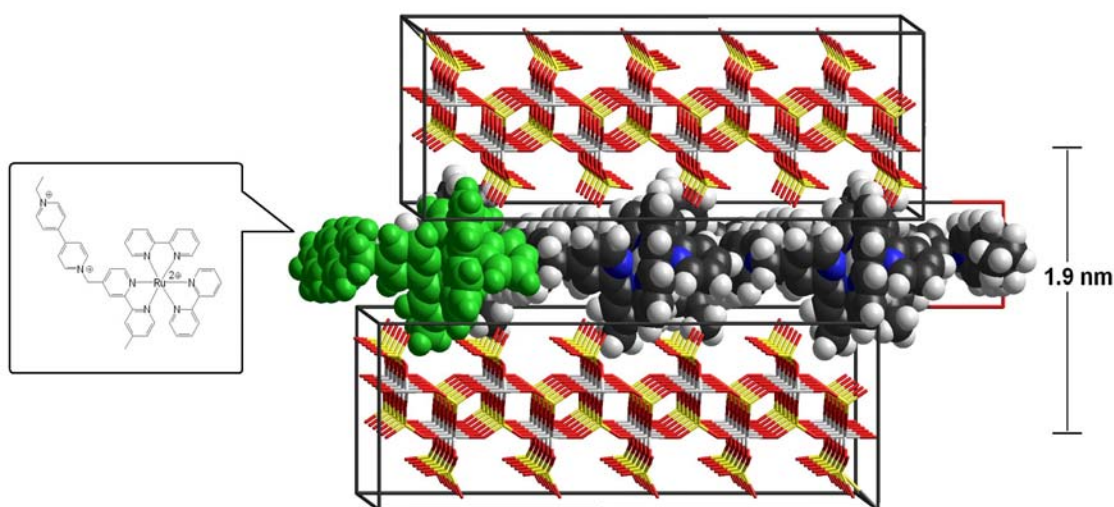
**Figura 95.** Modelos moleculares de las diadas  $Ru(bpy)_3C_nV$  con las medidas principales.

De esta forma la cantidad de moléculas que se podrían albergar dentro de las láminas correspondientes a 100 átomos de Zr serían es de unas 10 moléculas de media, lo que ya está de acuerdo con los datos experimentales.



**Figura 96. Modelo molecular de un posible empaquetamiento cooperativo de los diadas  $Ru(bpy)_3C_{11}V$ .**

Este estudio de modelización arroja una sugerencia importante: *los complejos de  $Ru(bpy)_3$  siempre podrán estar cerca de un viológeno, independientemente de la longitud de la cadena separadora*. La Figura 97 contiene un modelo representativo de la intercalación de 11 moléculas de la diada  **$Ru(bpy)_3C_1V$**  en la fase  $\gamma$ -ZrP a la distancia interlaminar experimental. Hay que resaltar que en el caso de las diadas  $C_1V$  y  $C_{11}V$ , el ajuste de las fórmulas moleculares exige la consideración de que los huecos presumiblemente dejados al empaquetarse las moléculas estén ocupados por moléculas de acetona, provenientes del disolvente empleado para efectuar la intercalación.



**Figura 97. Modelo molecular de un material con una diada intercalada.**

**<sup>1</sup>H-RMN**

Chemical Shift (ppm)

DMSO-d<sub>6</sub>

Chemical Shift (ppm)

**<sup>31</sup>P-RMN**

Chemical Shift (ppm)

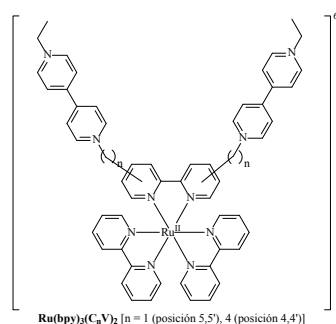
-144.24

Chemical Shift (ppm)

**Figura 98. Espectros de RMN del complejo (izquierda) y del material 29 destruido en HF/DMSO (derecha).**

### 3.3. Intercalación de la triadas $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{C}_n\text{V})_2$

De nuevo, el procedimiento experimental empleado para la intercalación de las diadas  $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{C}_n\text{V})_2$  es el mismo que el usado para el complejo  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ . Los resultados se resumen en la Tabla 3.



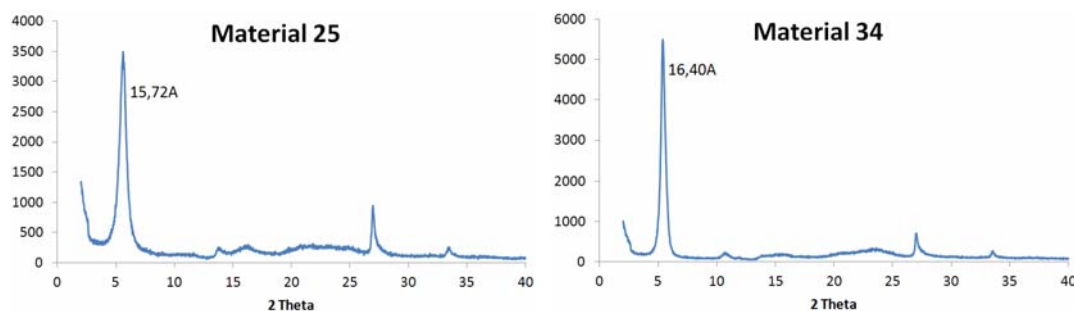
**Tabla 15. Resultados de la intercalación de las triadas  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{C}_n\text{V}$  en  $\gamma\text{-ZrP}$ .**



Ent.	Mat.	Relación molar triada <sup>a</sup>	Análisis Elemental (calc.)			TXRF  Ru	Fórmula molecular				d <sub>100</sub> (Å)
			%C	%H	%N		n	x	z	w/100	
1	25	0.21	13.0 (12.9)	2.6 (2.6)	2.2 (2.5)		1	7	10	2	15.7
2	34	0.28	12.0 (11.9)	2.5 (2.6)	2.0 (2.2)	3	4	6	0	2	16.4

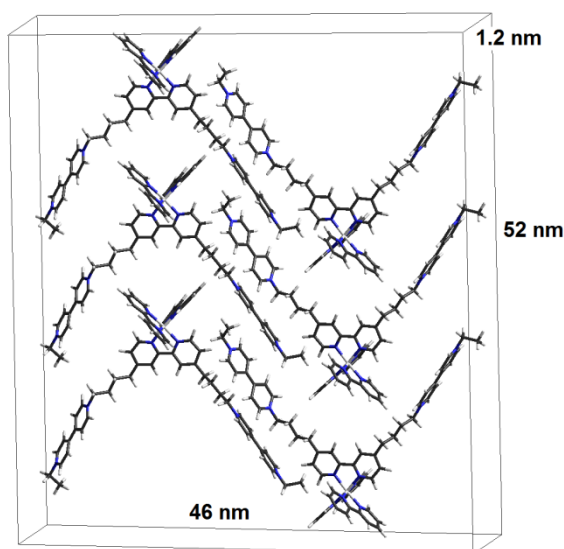
<sup>a</sup> Relación molar en la mezcla inicial referida a Zr.

La distancia interlaminar es mayor que la de la fase  $\gamma\text{-ZrP}$  nativa pero un poco escasa dadas las dimensiones del núcleo  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ . La calidad de los espectros de difracción es muy baja (Figura 99) en los dos casos debido a la presencia de una gran cantidad de material amorfo, lo que introduce incertidumbre en la medida del pico  $d_{100}$ .



**Figura 99. Difracción de rayos x de polvo de los materiales indicados.**

El empaquetamiento mostrado en la Figura 100 para 6 moléculas de la triada **Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>V)<sub>2</sub>** es compatible de forma aproximada con el área disponible entre las láminas formadas por 100 átomos de Zr. De nuevo el modelo sugiere que los núcleos Ru(bpy)<sub>3</sub> están muy próximos a los viológenos de las moléculas contiguas.

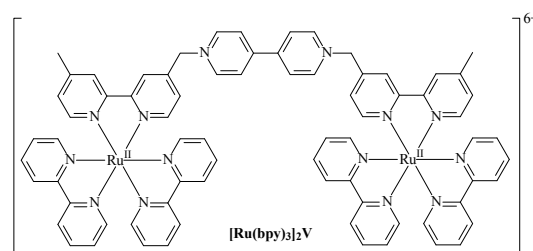


*Figura 100. Modelo molecular de un posible empaquetamiento idealizado de la triada Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>V)<sub>2</sub>.*

### 3.4. Intercalación de la triadas [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>V

Los intentos de intercalación de esta especie por el método habitual han sido infructuosos. Los sólidos obtenidos tienen una coloración naranja muy pálida. La distancia interlaminar observada en

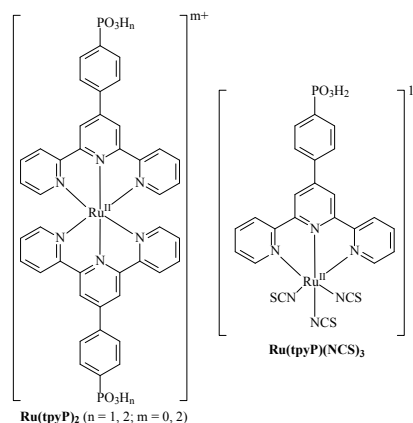
todos los casos es la de la fase  $\gamma$ -ZrP nativa y el análisis elemental da contenidos en carbono inferiores al 3%. Sin embargo la destrucción de los sólidos obtenidos



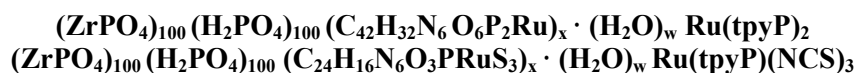
en HF/DMSO da lugar a espectros de  $^1\text{H}$ -RMN donde se detecta una pequeña cantidad de compuesto orgánico intacto. Estos datos sugieren que la triada  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]_2\text{V}$  no se intercala entre las láminas de la fase  $\gamma\text{-ZrP}$  pero no puede descartarse que una pequeña cantidad sea adsorbida en la superficie exterior de las partículas.

### 3.5. Intercambio topotáctico de los complejos $\text{Ru}(\text{tpyP})_2$ y $\text{Ru}(\text{tpyP})(\text{NCS})_3$

En este caso los complejos poseen un grupo fosfonato que puede dar lugar a la reacción de intercambio fosfato/fosfonato sobre los fosfatos de la superficie de la fase  $\gamma\text{-ZrP}$ . A pesar de ello las condiciones de reacción son idénticas a las usadas en las intercalaciones anteriores. Los resultados se resumen en la Tabla 16.



**Tabla 16. Resultados de la intercalación de los complejos  $\text{Ru}(\text{tpyP})_2$  y  $\text{Ru}(\text{tpyP})(\text{NCS})_3$  en  $\gamma\text{-ZrP}$ .**

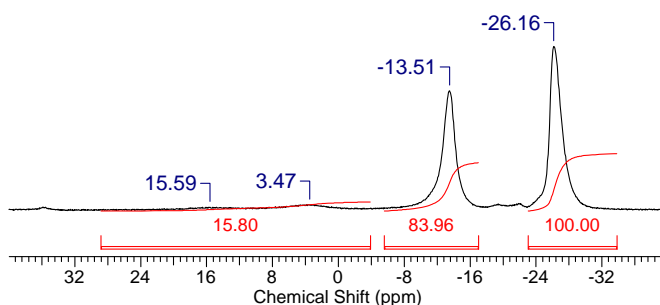


Ent.	Mat.	Relación molar complejos <sup>a</sup>	Análisis Elemental (calc.)				TXRF Ru	Fórmula molecular		$d_{100}$ (Å)
			%C	%H	%N	%S		x	w/100	
1	43	0.03 $\text{Ru}(\text{tpyP})_2$	3.3 (3.3)	2.0 (2.0)	0.6 (0.6)			2	2	14.7
2	44	0.07 $\text{Ru}(\text{tpyP})_2$	3.3 (3.3)	2.0 (2.0)	0.6 (0.6)			2	2	14.7
3	78	0.30 $\text{Ru}(\text{tpyP})(\text{NCS})_3$	11.7 (10.7)	2.1 (2.0)	3.1 (3.1)	3.4 (3.5)	21	16	2.2	<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Relación molar en la mezcla inicial referida a Zr; <sup>b</sup> ver texto.

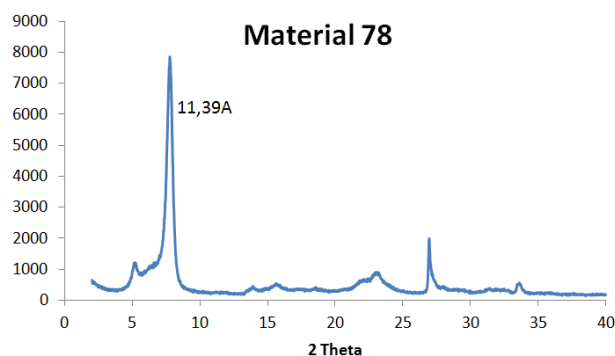
Los materiales **43** y **44** (entradas 1 y 2, Tabla 16) se prepararon variando la proporción de acetona en la mezcla de reacción debido a la mayor solubilidad del complejo en ésta. En el caso del material **43** la mezcla contenía un 50% de acetona y en el del **44**, un 80%. En ambos casos los resultados fueron infructuosos.

En el material **78** (entrada 3, Tabla 16) los datos de análisis elemental y de fluorescencia permiten detectar unas 16-21 moléculas de complejo. En el espectro de  $^{31}\text{P}$ -RMN en estado sólido (Figura 101) la señal a -13.5 ppm, atribuida a los fosfatos intercambiables de la superficie de las láminas de la fase  $\gamma\text{-ZrP}$ , ha decrecido hasta el 84% indicativo del proceso de intercambio. En la zona de los fosfonatos se observan señales a 3.5 y 15.6 ppm que integran aproximadamente para la cantidad que le falta hasta el 100% a la señal de los fosfatos intercambiables. Todos estos datos sugieren que la reacción de intercambio ha tenido lugar.



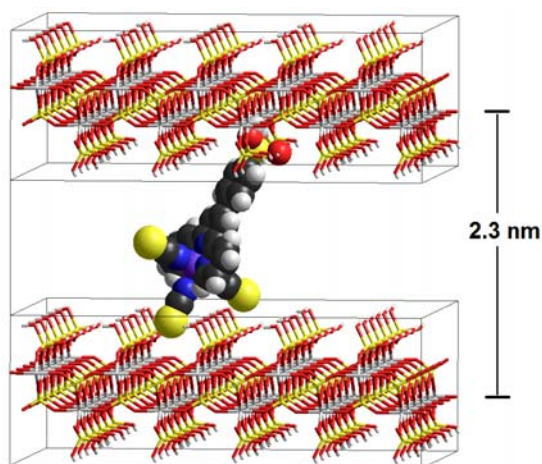
**Figura 101.** Espectro  $^{31}\text{P}$ -RMN (MAS, sin CP) en estado sólido del material **78**.

Sin embargo, el resultado de la difracción de rayos x de polvo (Figura 102) es algo confuso.



*Figura 102. Difracción de rayos x de polvo del material 78.*

El pico más intenso al ángulo más alto corresponde a una distancia de 11.4 Å que es próxima a la que posee la fase  $\gamma$ -ZrP nativa. No obstante, se observa un pequeño pico a aproximadamente 5° que corresponde a una distancia de 17.5 Å. Los modelos moleculares (Figura 103) predicen que la distancia interlaminar debe ser de al menos 23 Å para que el complejo pueda acomodarse en una estructura laminar. Por tanto, la única forma de explicar los datos es suponer que la reacción con el fosfato de zirconio ha tenido lugar resultando una mezcla de una pequeña cantidad de fase  $\gamma$ -ZrP nativa de relativa cristalinidad y de elevado factor de respuesta en la difracción de rayos x y de una fase organo-inorgánica prácticamente amorfa donde el complejo **Ru(tpyP)(NCS)<sub>3</sub>** está incorporado.



*Figura 103. Modelo molecular idealizado del posible intercambio del complejo **Ru(tpyP)(NCS)<sub>3</sub>** en la fase  $\gamma$ -ZrP. Se indica la distancia interlaminar esperada.*



# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## CAPÍTULO 4:

### DOPAJE DEL FOSFATO DE ZIRCONIO

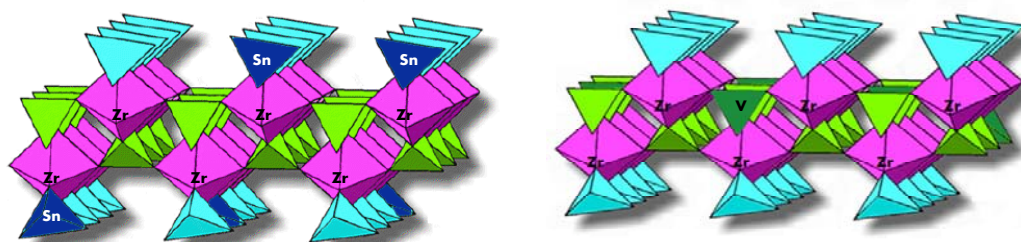


## MATERIALES DOPADOS

**3.6. Dopaje de la fase  $\gamma$ -ZrP**

Las propiedades conductoras y semiconductoras de las redes cristalinas pueden alterarse mediante pequeños cambios en sus estructuras. La energía interbandas de la fase  $\gamma$ -ZrP es relativamente alta (ver capítulo 6). En principio la conductividad del sistema laminar podría aumentarse mediante el intercambio de los protones de los fosfatos de la superficie por iones metálicos como litio,<sup>143</sup> cesio, paladio,<sup>144</sup> platino, plata,<sup>145</sup> cobre<sup>146</sup> o hierro. Sin embargo, la diferencia de energía interbandas no se afecta por estos cambios.

Una alternativa adicional aplicable a la fase  $\gamma$ -ZrP sería el intercambio de los grupos fosfatos de las láminas por otros análogos de otros metales, como por ejemplo estannatos o vanadatos (Figura 104). Desgraciadamente los intentos realizados para su introducción no resultaron satisfactorios.



**Figura 104. Modelo de fase  $\gamma$ -ZrP dopada con estannatos y vanadatos.**

Son clásicos los ejemplos del dopaje del silicio con elementos de tres o cinco electrones para conseguir semiconductores de tipo P ó N. Con ello se

<sup>143</sup> Clearfield A. Ohio University, US 4059679, (1977), Modified Zirconium Phosphates.

<sup>144</sup> Álvaro V.F.D., Johnstone R.A.W., "High surface area Pd, Pt and Ni ion-exchanged Zr, Ti and Sn (IV) phosphates and their application to selective heterogeneous catalytic hydrogenation of alkenes". *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2008**, 280, 131-141.

<sup>145</sup> Liu J., Wang F, Xu X., "Creation of a Monomeric Ag Species on the Surface of  $\gamma$ -ZrP as an Efficient Heterogeneous Catalyst for the Selective Oxidation of Cycloolefins". *Catal Lett.*, **2008**, 120, 106-110.

<sup>146</sup> Stenina I.A., Pinusa I.Yu., Rebrov A.I., Yaroslavl'tsev A.B. "Lithium and hydrogen ions transport in materials with NASICON structure". *Solid State Ionics*, **2004**, 167, 425-430.

consigue reducir la diferencia de energía entre la banda de valencia y la de conducción. Una situación similar podría obtenerse si la red metálica de la fase  $\gamma$ -**ZrP** se dopa con átomos de itrio o niobio, con un electrón menos y otro más que el zirconio, respectivamente (Figura 105).

39 <b>Y</b> 88.9058 Yttrium	40 <b>Zr</b> 91.224 Zirconium	41 <b>Nb</b> 92.9064 Niobium
--------------------------------------	--	---------------------------------------

*Figura 105. Clasificación en la tabla periódica.*

El cálculo DFT de la energía interbandas de la fase  $\gamma$ -**ZrP** (6.46 eV) está en excelente acuerdo con la medida experimental (capítulo 6) lo que avala las predicciones realizadas mediante este método teórico. Efectivamente, estos cálculos de alto nivel (DFT) predicen una drástica reducción de la energía interbandas en más de 4 eV cuando se introduce un 10-50% de átomos de niobio. Este resultado nos animó a poner todo nuestro empeño para la obtención de fases  $\gamma$ -**ZrP** que contuvieran átomos de itrio y niobio, con el fin de preparar materiales análogos a los sintetizados en las secciones anteriores.

### 3.6.1. Materiales dopados con itrio

El itrio tiene un electrón menos que el zirconio, por ello, la sustitución de zirconios por dicho metal<sup>147</sup> crearía un defecto de electrones y por tanto huecos positivos. Podría entenderse como un dopaje tipo p, en la que la introducción de itrios introduciría niveles energéticos vacantes cercanos a la parte superior de la banda de valencia, lo que proporcionaría una fácil promoción de los electrones desde esta banda de valencia.

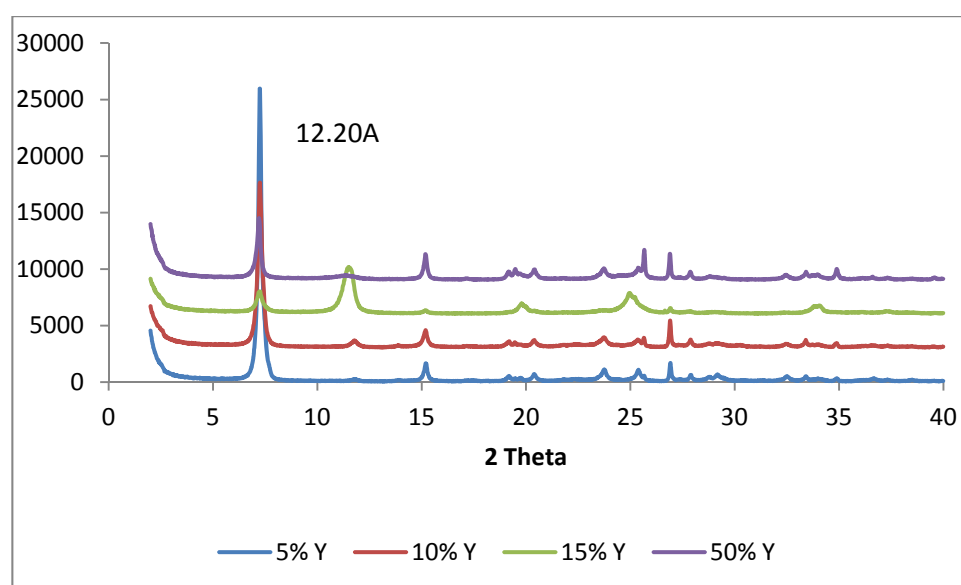
<sup>147</sup> Li Y., Kunitake T., Aoki Y., Muto E., “Efficient, anhydrous proton-conducting nanofilms of Y-doped zirconium pyrophosphate at intermediate temperatures”, *Adv Mater.*, **2008**, 20, 2398-2404.

Los intentos de preparación de la fase  $\gamma$ -ZrP dopada con itrio se realizaron de forma sencilla, introduciendo diversas cantidades de  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en el proceso convencional de síntesis de la fase  $\gamma$ -ZrP (ver parte experimental). La Tabla 17 resume los resultados.

**Tabla 17. Resultados de los intentos de dopar la fase  $\gamma$ -ZrP con itrio.**

Entrada	Material	Proporción inicial $\text{YCl}_3$ (% molar vs. Zr)	Relación Zr(100)/Y (TXRF)	Distancia interlaminar(Å)
1	103	5	9	12.20
2	102	10	14	12.17
3	89	15	16	12.20
4	95	50	56	12.26

Se utilizó la fluorescencia de rayos x para cuantificar la presencia de los metales que, además, reveló la ausencia total de cloro descartándose así la posibilidad de que el material fuese una mezcla de la sal de itrio de partida y de la fase  $\gamma$ -ZrP.



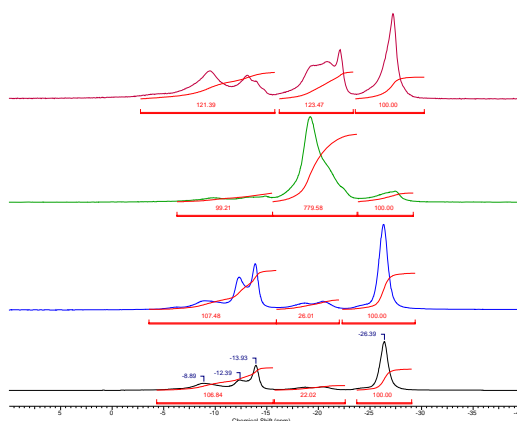
**Figura 106. Difractograma de rayos x de los materiales 103 (5%), 102 (10%), 89 (15%) y 95(50%).**

La difracción de rayos x de polvo (Figura 106) es prácticamente idéntica para los materiales de la Tabla 17, lo que indica que la estructura microcristalina no se afecta por la presencia del itrio, si bien la disminución de la intensidad de las señales a medida que aumenta la proporción de este metal indica una disminución de la cristalinidad.

Hay que señalar que en el difractograma del material **89** aparece un pico mayoritario a  $2\theta$  11.5 ( $7.7\text{\AA}$ ) mientras que el de  $12.2\text{\AA}$  es de menor intensidad y el conjunto del material tiene unas señales anchas y poco intensas características de los materiales poco cristalinos.

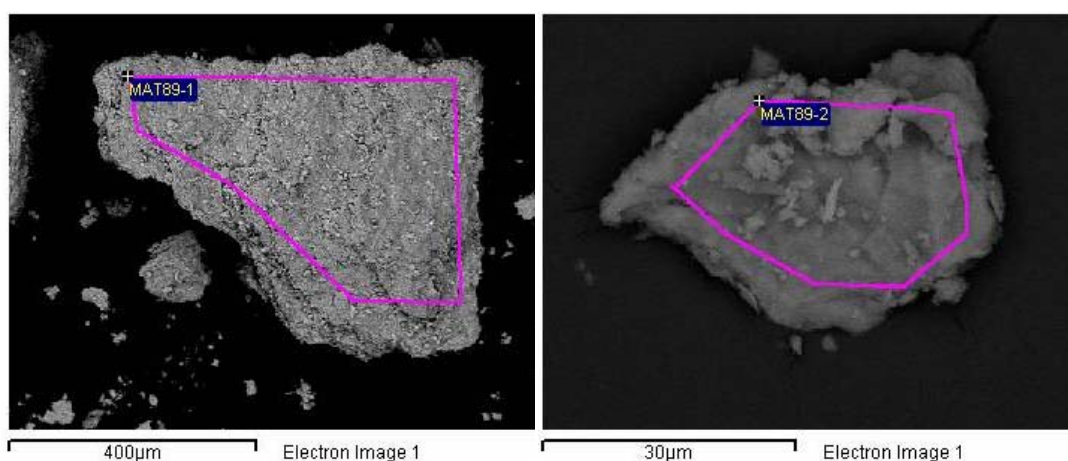
Por otra parte, los datos de  $^{31}\text{P}$ -RMN (irradiación directa) muestran estructuras muy complejas que no son comparables a las de la fase  $\gamma\text{-ZrP}$ . En el espectro del material **95**, aparecen señales en la zona de los fosfatos intercambiables que podrían deberse a fósforos unidos a zirconio y fósforos unidos a itrios. La señal de los fosfatos no intercambiables, por el contrario, aparece como una única señal claramente diferenciada.

El grupo de señales que aparecen entre medias de ambas pueden deberse a fases de tipo  $\alpha$  y  $\gamma$ .



**Figura 107.**  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN (NO CP) de los materiales 103 (negro), 102 (azul), 89 (verde) y 95(rojo) de abajo a arriba.

También se realizan estudios de Microscopía electrónica que muestran distintos tipos de partícula, como se representa en la Figura 108.



Elemento	%Peso	%Atómico	Relación	Elemento	%Peso	%Atómico	Relación
<b>P</b>	13.86	8.88	2.02	<b>P</b>	13.03	7.93	2.05
<b>Y</b>	0.50	0.11	0.02	<b>Zr</b>	18.65	3.85	1.00
<b>Zr</b>	20.18	4.39	1.00				

**Figura 108.** Imágenes y análisis químico elemental del material 89 mediante MEB.

En las imágenes observan dos tipos de partículas, unas más parecidas a las de la imagen de la izquierda que contienen itrio y otras, como las de la figura de la derecha que se asemejan más a la fase  $\gamma$ -ZrP.

Los datos obtenidos no eran suficientes para afirmar que el zirconio y el itrio estaban mezclados, pero tampoco eran determinantes de que no lo estaban. Por ello se decidió llevar a cabo la introducción de la diada en algunos de estos materiales para observar su comportamiento como se mostrará con más detalle en el apartado de “Intercalación de la diada  $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{C}_4\text{V})$  en los materiales dopados”.

### 3.6.2. Materiales dopados con niobio

A diferencia del itrio, el niobio parece ser mucho más versátil. En la bibliografía hay numerosos datos de fosfatos laminares de niobio<sup>148</sup> posibles análogos de la fase  $\gamma$ -ZrP capaces de llevar a cabo procesos de intercalación y formar materiales con usos muy diversos.

El fosfato de niobio, al igual que el resto de los fosfatos de metales tetravalentes son importantes materiales y tienen muchas aplicaciones en los procesos de intercambio iónico, intercalaciones,<sup>149</sup> catálisis, absorción, conductores protónicos, almacenes de energía solar e ingeniería de cristales.

Al contrario que el itrio, el niobio tiene un electrón más que el zirconio. Al sustituir átomos de zirconio de la red de la fase  $\gamma$ -ZrP por niobios se introducen electrones de más, lo que supondría un tipo de dopaje n, que introduciría niveles energéticos ocupados cercanos a la parte inferior de la banda de conducción y por ello facilitarían la promoción de los electrones a esta banda.

Los primeros intentos de preparar la fase  $\gamma$ -ZrP dopada con niobio se llevaron a cabo de una forma similar a los realizados para el itrio, añadiendo en

---

<sup>148</sup> a) C) Zhu J., Huang Y., "Solid-State NMR study of dehydration of layered  $\alpha$ -Niobium Phosphate". *Inorg. Chem.*, **2009**, 49, 10186-10192. b) Qureshi M., Ahmad A., Shakeel N. A., Gupta A. N.P. "Synthesis, dehydration studies and cation-exchange behavior of a new phase of Niobium (V) Phosphate". *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1986**, 59, 3247-3255. c) Da Silva J.C.G., Vieira M.D., De Oliveira Andrade W., Dos Santos A.C.B., "Chemical and structural aspects of a layered acid niobium (V) phosphate" *J. Mater. Sci.*, **2005**, 40, 4455-4460. d) Da Silva J.C.G., Folgueras-Domínguez S., Dos Santos A. C. B. "Amorphous niobium phosphate: characterization and acid aspects". *J. Mater. Sci. Lett.*, **1999**, 18, 197-200.

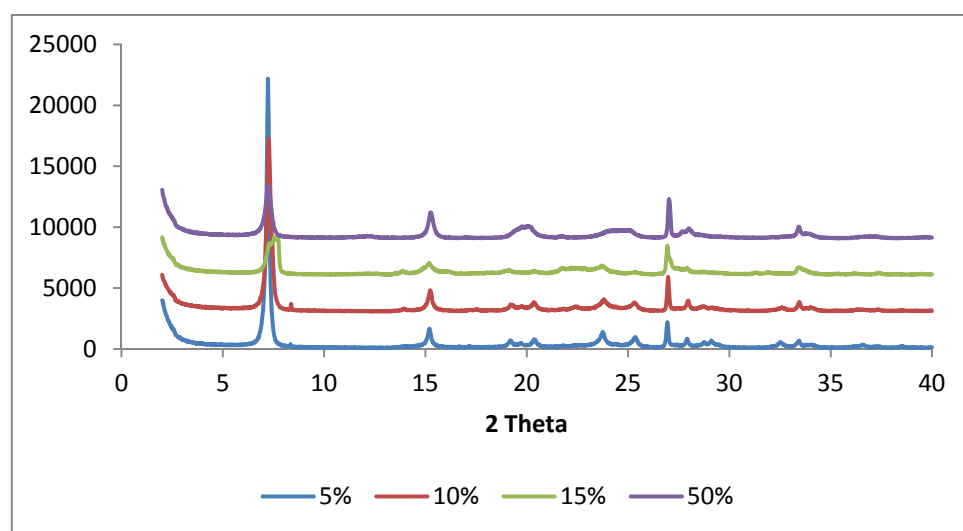
<sup>149</sup> a) Wang X., Liu L., Cheng H., Jacobson A.J., "The synthesis and single crystal structure of an amino acid intercalated layered niobium phosphate  $[(\text{NbOPO}_4)_4(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H})_2][\text{H}_2\text{PO}_4][\text{OH},\text{F}]$ ". *Chem. Commun.*, **1999**, 2531-2532. b) Bruque S., Martínez-Lara M., Moreno-Real L., Jiménez López A., Casal B., Ruiz-Hitzky E., Sanz J., "Characterization of the interlayer Water in niobyl phosphate hydrates by IR and NMR spectroscopies". *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 847-850.



este caso distintas cantidades de pentacloruro de niobio ( $\text{NbCl}_5$ ) en el proceso de síntesis de la fase  $\gamma\text{-ZrP}$ . Los resultados se indican en la Tabla 18.

**Tabla 18. Resultados de los intentos de dopar la fase  $\gamma\text{-ZrP}$  con niobio a partir de  $\text{NbCl}_5$ .**

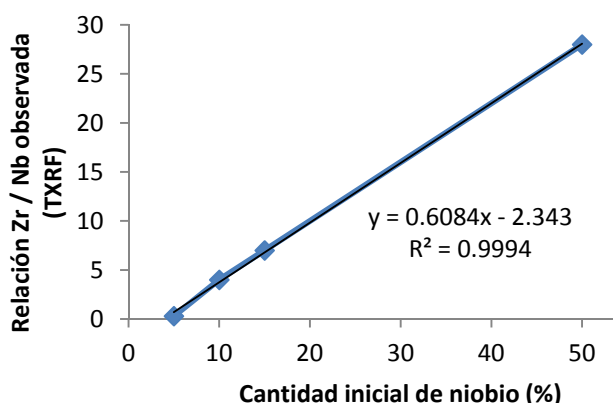
Entrada	Material	Proporción inicial $\text{NbCl}_5$ (% molar vs. Zr)	Relación $\text{Zr}(100)/\text{Nb}$ (TXRF)	Distancia interlaminar(Å)
1	<b>99</b>	5	0.3	12.20
2	<b>98</b>	10	4	12.17
3	<b>90</b>	15	7	12.20
4	<b>94</b>	50	28	12.26



**Figura 109. Difractograma de rayos X de los materiales 99 (5%), 98 (10%), 90(15%) y 94(50%).**

Analizado los materiales extremos de la Tabla 18, hay que señalar que aparecen claras diferencias entre el material **99** que presenta una relación  $\text{Zr}(100)/\text{Nb}$  de 0.3 y el **94** donde es de 28. El material **94** muestra dos tipos de señales claramente diferenciadas; unas más finas y estrechas y las otras más anchas, demostrando la coexistencia de dos fases distintas. Además este último material tiene unas señales menos intensas propias una cristalinidad más baja.

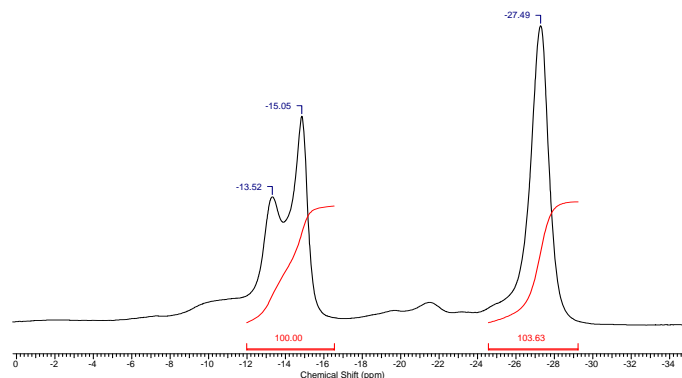
Llama la atención que los datos teóricos de niobio introducido y los experimentales observados mediante el análisis de TXRF se ajustan perfectamente a una recta (ver Figura 110).



**Figura 110.** Ajuste de la cantidad de niobio utilizada y la observada en TXRF

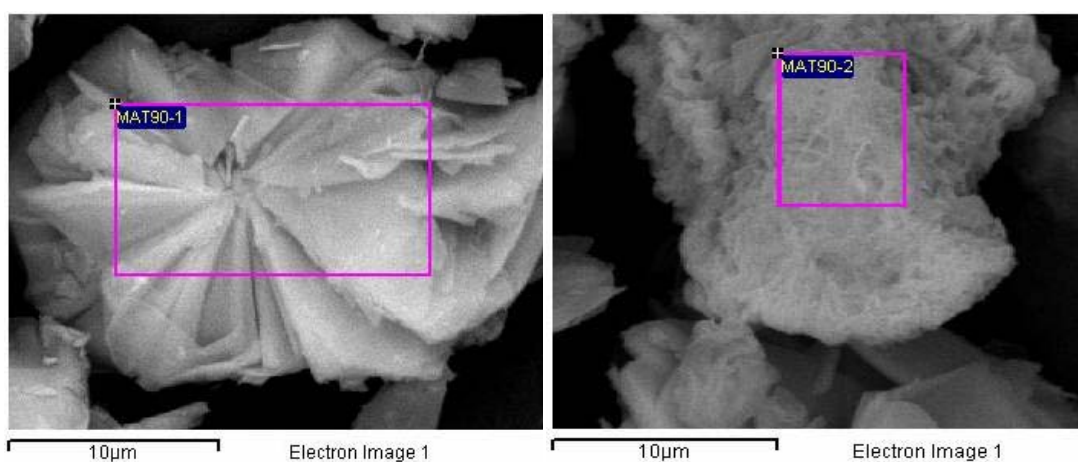
Este ajuste tan perfecto es un primer indicio de que en este caso, lo más probable es que el niobio esté mezclado con el fosfato de zirconio pero no intercalado en él.

El espectro de  $^{31}\text{P}$ -RMN en estado sólido (MAS, sin CP) mediante irradiación directa del material **90** muestra dos señales de intensidad aproximada 2:1 a -15.1 y -13.5 ppm, respectivamente, que deben corresponder a los fosfatos de la superficie de sus láminas. Este resultado sugiere que los fosfatos superficiales diferencian su desplazamiento químico en función de la naturaleza de los metales a los que están unidos.



**Figura 111.** Espectro de  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN representativo del material **90**.

Todos estos resultados sugieren que la incorporación de los átomos de niobio no alteran la estructura de la fase  $\gamma$ -ZrP. Para confirmar la homogeneidad del material se llevó a cabo un estudio de microscopía electrónica de barrido sobre el material **90** (Figura 112).



**Figura 112.** Imágenes SEM de dos partículas diferentes del material 90.



**Figura 113.** Imagen MEB del material 90.

La microscopía muestra dos tipos de partículas muy diferentes. Las de la izquierda de la Figura 112 son muy abundantes, con aspecto laminar y el análisis

espectroscópico muestra un contenido en niobio nulo. Por otro lado, las partículas como la de la derecha son mucho más escasas, no tienen estructura laminar y no contienen zirconio. La Figura 113 muestra una imagen donde los dos tipos de partículas están una al lado de la otra.

Los datos de microscopia de barrido finalmente sirven para descartar los materiales preparados con este método y desgraciadamente, este resultado nos hace llegar a la conclusión de que los materiales de la Tabla 18 son en realidad mezclas de fosfato de zirconio y de niobio y que, por tanto, no se han obtenido las fases  $\gamma$ -ZrP dopadas perseguidas. Esto nos obliga a cambiar de estrategia.

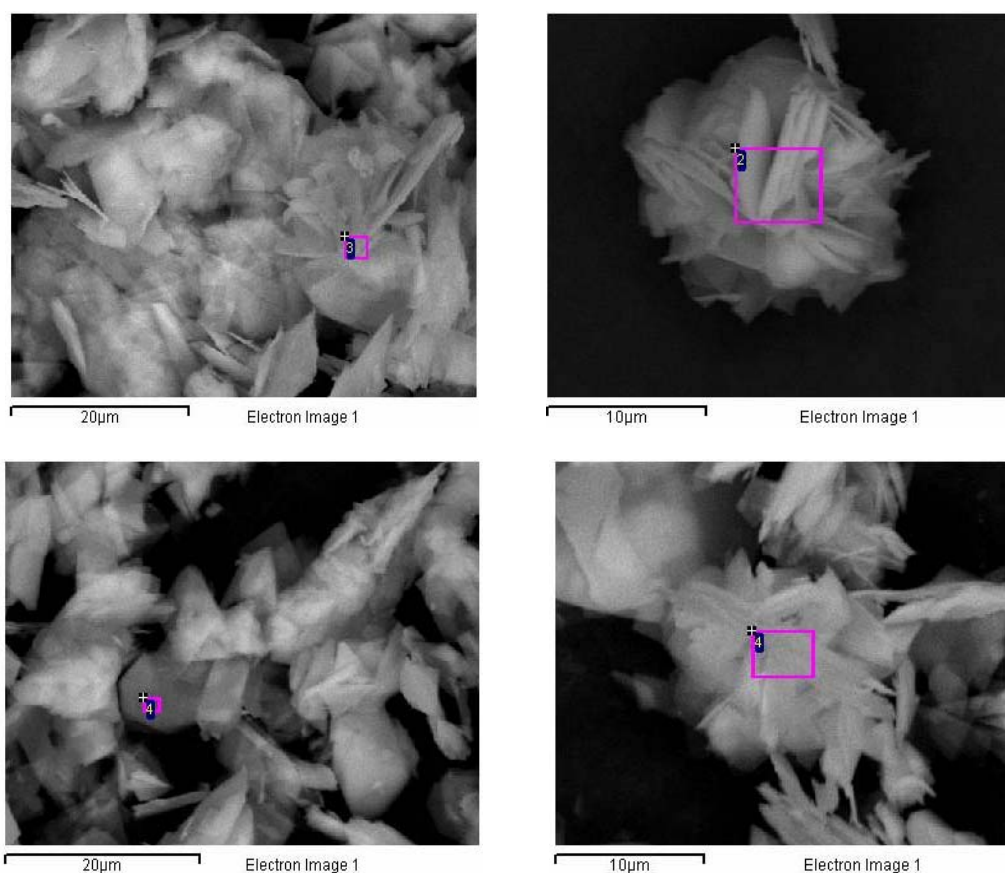
Como se ha mencionado anteriormente hay muchos datos bibliográficos de preparación de fosfato de niobio a partir de distintos óxidos cuya estructura es también laminar. Por tanto, creímos que podría ser más favorable a nuestros intereses la utilización de  $\text{Nb}_2\text{O}_4$ , donde el niobio tiene la misma valencia (+4) que el zirconio en la fase  $\gamma$ -ZrP. Desgraciadamente, el  $\text{Nb}_2\text{O}_4$  no es soluble en el medio de reacción de la formación de la fase  $\gamma$ -ZrP y el proceso no puede llevarse a cabo de una forma sencilla.

Decidimos utilizar entonces  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  que, a diferencia del óxido anterior, se disuelve en HF y también se utiliza para preparar el fosfato de niobio laminar. El resultado de los intentos realizados se resume en la Tabla 19.

**Tabla 19. Resultados de los intentos de dopar la fase  $\gamma$ -ZrP con niobio a partir de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .**

Entrada	Material	Proporción inicial $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% molar vs. Zr)	Relación Zr(100)/Nb (TXRF)	Distancia interlaminar(Å)
1	119	5	1.0	12.23
2	114	10	4.5	12.17
3	118	20	7.4	12.26
4	120	60	>120	11.62

Los materiales **114** y **118** con un porcentaje de niobio del 4.5% y del 7.4% respectivamente se analizan mediante microscopía electrónica de barrido (Figura 114).



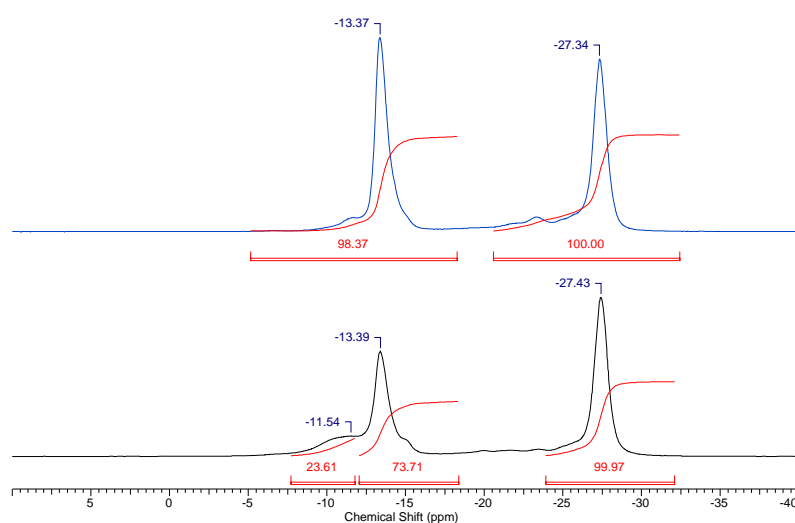
**Figura 114.** Imágenes MEB de los materiales 114 (izquierda) y 118 (derecha).

Las imágenes revelan en estos casos la presencia de un solo tipo de partículas todas ellas con aspecto laminar, a diferencia de lo que ocurría en los materiales anteriores (ver materiales 95, 98, 99 y 90). El análisis espectroscópico en varios puntos de ellas (ver Tabla 20) revelan proporciones de zirconio y niobio semejantes a las obtenidas mediante TXRF y semejantes en todos los puntos (ver Tabla 19), por lo que no sólo es posible concluir que en este caso sí se ha dado el dopaje perseguido de la fase  $\gamma$ -ZrP, sino que también puede decirse que los materiales obtenidos son homogéneos.

**Tabla 20. Resultado del análisis de zirconio, fósforo y niobio mediante MEB.**

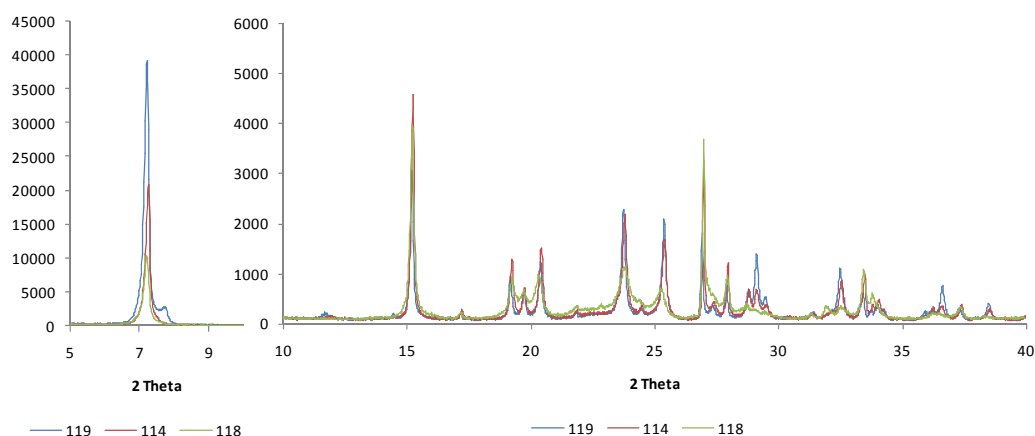
Material	Medida	Zr	P		Nb	
		% Atómico	% Atómico	Relación P/Zr (100)	% Atómico	Relación Nb/Zr (100)
Material 114	1	7.77	14.77	190	0.43	6
	2	15.27	28.65	188	1.02	7
	3	6.49	13.20	203	0.55	8
	4	7.52	14.6	194	0.46	6
Material 118	1	6.59	12.22	185	0.35	5
	2	7.01	13.68	195	0.64	9
	3	4.00	8.12	203	0.41	10
	4	5.97	11.86	199	0.75	13

En los espectros de de  $^{31}\text{P}$ -RMN en estado sólido (MAS, sin CP) mediante irradiación directa de los materiales **114** y **118** (Figura 115) se observan los dos picos esperados para la fase  $\gamma\text{-ZrP}$ .



**Figura 115. Espectros de  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN de irradiación directa de los materiales 114 (negro, abajo) y 118 (azul, arriba).**

Observando con detalle los difractogramas de rayos X los materiales **119**, **114** y **118** representados en la Figura 116, se intuyen algunas diferencias que posteriormente podrán traducirse en diferencias en la estructura de los materiales.



**Figura 116.** Difractogramas comparativos de los materiales 119, 114 y 118.

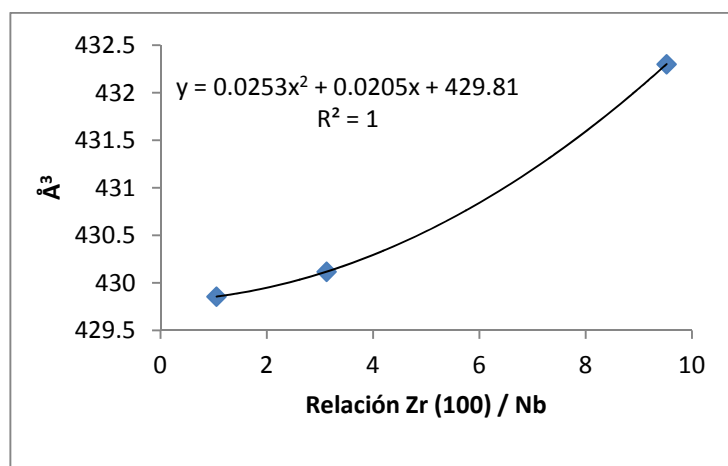
El proceso de determinación de un sólido cristalino es largo y complicado. El inicio de este proceso, se ha realizado en colaboración con el grupo del Profesor Costantino, mediante cálculos con los programas adecuados. El estudio inicial ha revelado que los materiales pertenecen al sistema monoclinico con un grupo espacial de simetría  $P2_1/I$ . Las primeras observaciones han mostrado que las celdillas de cada material, presentaban unos parámetros de red muy similares pero no exactamente iguales en todos los casos ni iguales a los de la fase  $\gamma$ -ZrP.

**Tabla 21.** Parámetros iniciales de red de las celdillas de los materiales 119, 114 y 118.

Material		$a$	$b$	$c$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	Volumen ( $\text{\AA}^3$ )
<b>118</b>		12.336433	6.604933	5.372660	90.000	99.067	90.000	432.301
	$\sigma$	0.001685	0.000390	0.001089	0.000	0.011	0.000	0.094
<b>114</b>		12.206268	6.599087	5.407453	90.000	99.076	90.000	430.118
	$\sigma$	0.001281	0.001442	0.001846	0.000	0.019	0.000	0.167
<b>119</b>		12.195514	6.596812	5.410222	90.000	99.038	90.000	429.856
	$\sigma$	0.000848	0.001325	0.001054	0.000	0.012	0.000	0.110

Los datos de la Tabla 21 muestran que el aumento de la cantidad de niobio presente en el material, afecta principalmente al parámetro  $a$  de la celda, mientras que  $c$  sufre una variación mucho menor y  $b$  y los ángulos permanecen prácticamente constantes. Además se observa que cuanto mayor es la cantidad de niobio, mayor es también el volumen de la celdilla unidad. Esta relación entre la cantidad de niobio presente en la muestra y el volumen de la celdilla unidad, es una clara evidencia de que en este caso si se ha conseguido introducir el niobio en la red cristalina.

Si se representa el volumen de la celdilla frente al porcentaje de niobio presente se obtiene un gráfico como el de la Figura 117.

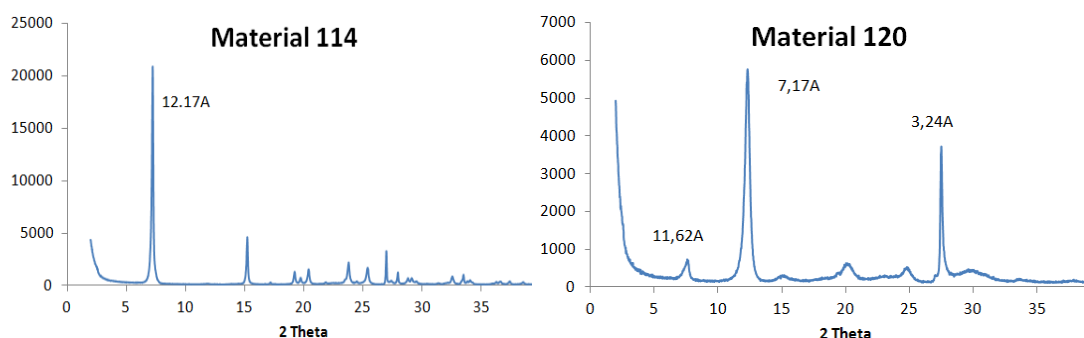


**Figura 117.**  
**Representación del**  
**volumen de la celdilla**  
**unidad frente al**  
**porcentaje de niobio de los**  
**materiales.**

Se observa que los datos se ajustan perfectamente a un polinomio de segundo orden, obteniéndose el máximo volumen al aumentar la cantidad de niobio.

Si el aumento de la cantidad de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en la mezcla de reacción alcanza un 60% molar (entrada 4, Tabla 19), se obtiene un material cuya difracción de rayos x de polvo resulta completamente distinta a la de la fase  $\gamma\text{-ZrP}$  (Figura 118). Por otra parte el contenido de niobio medido por TXRF resulta anormalmente alto.





**Figura 118.** Difractogramas de rayos x de polvo de las muestras indicadas.

Este resultado sugiere que cuando la cantidad de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  es demasiado alta, las tornas se invierten, formándose un material de fosfato de niobio dopado probablemente con átomos de zirconio. Este tipo de materiales “inversos”, aun siendo claramente interesantes, no se han estudiado en esta memoria.

El último estudio de estos materiales se centra en su capacidad de intercambio. Al llevar a cabo la sustitución de átomos de zirconio por niobios se eliminarían grupos OH encargados de llevar a cabo las reacciones de intercambio. Esto podría traducirse en una reducción de la capacidad de intercambio de los materiales y por tanto en una menor incorporación del compuesto orgánico que se introdujese entre sus láminas.

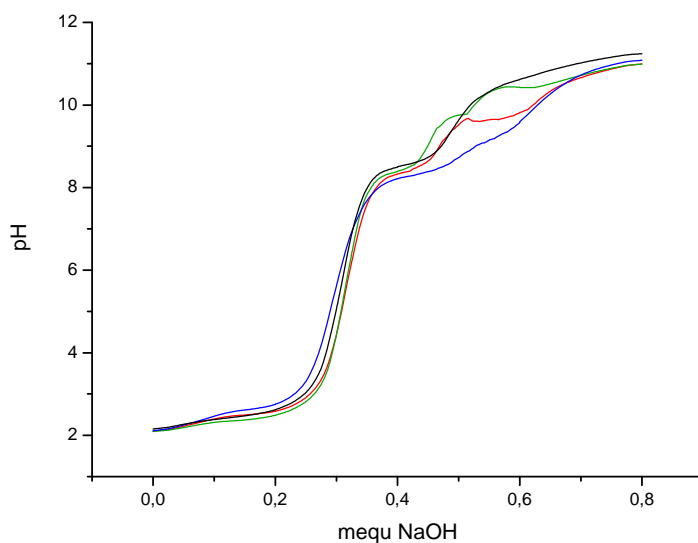
Para corroborar esta hipótesis se llevan a cabo curvas de valoración de los materiales para determinar su capacidad de intercambio.<sup>150</sup>

Estas valoraciones se realizan suspendiendo 100 mg de cada material en 30 mL de una disolución de NaCl 0.2M y se valora lentamente con NaOH 0.1M.

<sup>150</sup> Alberti G., Bernasconi M.G., Casciola M., Costantino U., “Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals XXXIII”. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1980**, 42(11), 1631-1636.

Se repite este proceso en los distintos materiales observándose un gráfico como el que se muestra en la

Figura 119.



**Figura 119. Representación de las valoraciones de los distintos materiales ZrP (negro), 118 (azul), 114 (rojo), y 119 (verde).**

Se observa que la titulación es muy parecida a la del fosfato de zirconio pero no exactamente igual. En contra de lo que se esperaría, los materiales consumen más equivalentes de NaOH cuanto mayor es la cantidad de Niobio que poseen. Esto podría significar que al aumentar la cantidad de niobio, aumenta el número de defectos y con ello el desorden, se produzca una reducción de la simetría y los hidrógenos ácidos estén más accesibles.

### 3.7. Intercalación de la diada $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{C}_4\text{V})$ en los materiales dopados

Con el objetivo de preparar posibles materiales que pudieran ser utilizados en distintos procesos energéticos, se llevaron a cabo procesos de intercalación de la diada  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{C}_4\text{V}$  en algunos materiales que habían sido previamente dopados.

El procedimiento experimental empleado para la intercalación de la diada **Ru(bpy)<sub>3</sub>C<sub>4</sub>V** en las fases dopadas es el mismo que el usado para las fases sin dopar. El resultado se indica en la Tabla 22.

Los materiales **89** y **95** corresponden a fases dopadas con itrio explicadas anteriormente; aunque su estructura no estaba perfectamente clara se realizó la intercalación de la diada **Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>V)** para observar su comportamiento.

Tras el tratamiento y acondicionamiento habituales, se analizan los materiales mediante difracción de rayos X para analizar la cristalinidad y la disposición de las láminas del material.

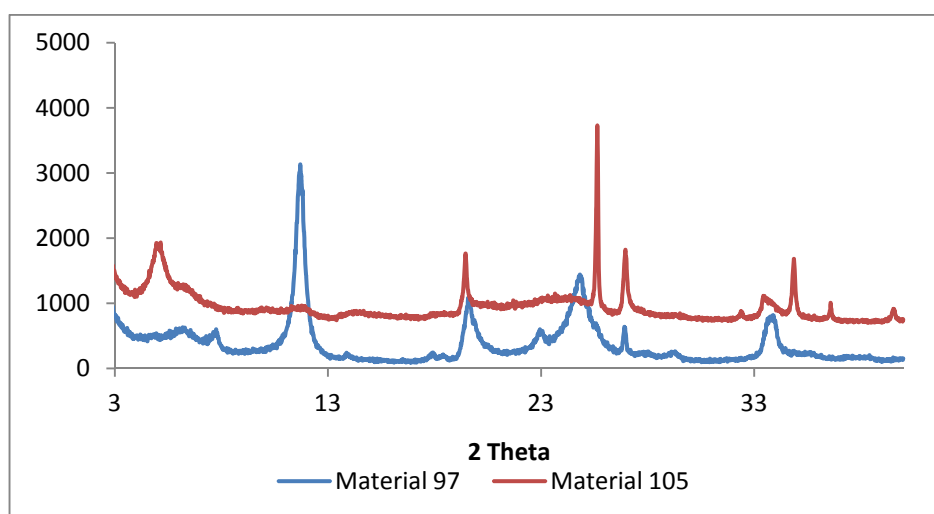
A la vista de los difractogramas (Figura 120), se pone de manifiesto que la cristalinidad de los materiales no es muy grande. De los materiales con itrio (**97** y **105**), sólo material **105**, tiene una distancia superior a la del material de partida y suficiente para albergar el compuesto orgánico. De hecho, es el que presenta una mayor cantidad de la molécula orgánica.

**Tabla 22. Resultado de la intercalación de la diada **Ru(bpy)<sub>3</sub>C<sub>4</sub>V** en las fases  $\gamma$ -ZrP dopadas con Y y Nb.**

Ent	Material de partida (Tabla 17 y Tabla 18)	Material obtenido	Relación molar diada <sup>a</sup>	Análisis Elemental (calc.)			Distancia Interlaminar (Å)
				%C	%H	%N	
1	89	<b>97</b>	0.30	3.96 (3.93)	1.78 (1.78)	0.78 (0.78)	7.56
2	95	<b>105</b>	0.25	7.11 (7.13)	2.00 (2.02)	1.42 (1.42)	17.6
3	114	<b>121</b>	0.25	12.09 (12.06)	2.28 (2.28)	2.07 (2.39)	16.6

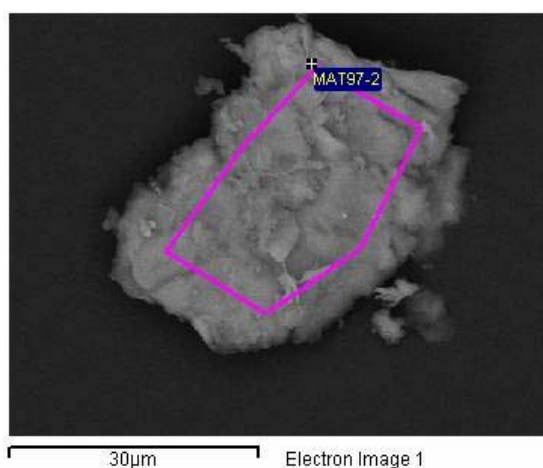
4	118	<b>122</b>	0.25	12.00 (12.01)	2.32 (2.27)	2.06 (2.38)	16.6
---	-----	------------	------	------------------	----------------	----------------	------

<sup>a</sup> Relación molar en la mezcla inicial referida a Zr.



**Figura 120. Difractogramas de los materiales 97 y 105.**

Con el objeto de clarificar este problema se realiza un análisis MEB del material **97**, registrando sus imágenes y su composición de rutenio, zirconio y fósforo en varios puntos (ver Tabla 23). Los resultados del análisis de rutenio y por tanto de diada orgánica no fueron uniformes en todos los puntos tomados, lo que indica que los materiales no son absolutamente homogéneos.



**Figura 121. Imagen MEB del material 97.**

**Tabla 23. Resultado del análisis de zirconio, fósforo y rutenio mediante MEB.**

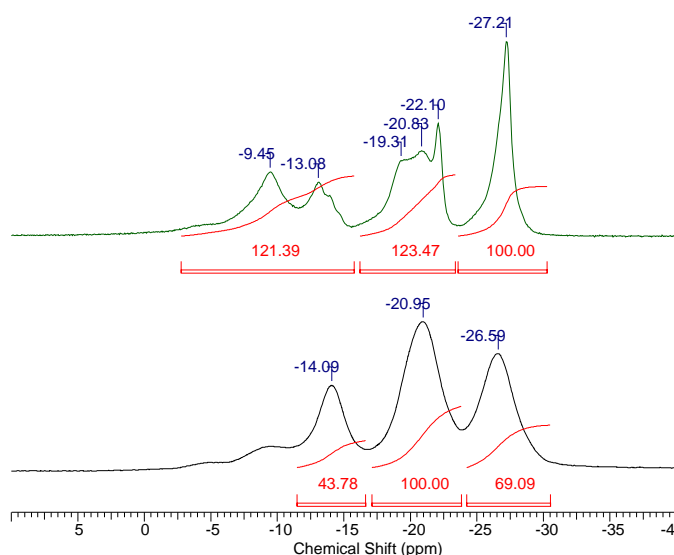
Medida	Zr	P		Ru	
	% Atómico	% Atómico	Relación P/Zr (100)	% Atómico	Relación Ru/Zr (100)
1	4.93	9.58	194	0.08	2
2	3.85	8.15	212	0.06	2
3	35.86	60.03	167	4.12	12

Tanto los datos de rayos X como los de análisis elemental y MEB muestran que el material **97** ha intercalado una cantidad muy pequeña de la diada y no tiene una estructura homogénea y bien determinada por lo que se desprecia para seguir registrando medidas con él.

Respecto al material **105**, conviene recordar que se preparó a partir del material **95**. Como se mencionó anteriormente, el espectro de  $^{31}\text{P}$ -RMN del material **95** podría corresponder a una mezcla 2:1 de una fase  $\gamma$  y fase  $\alpha$ .

Tras llevar a cabo procesos de intercalación de la diada en este

material se observa que la introducción de compuesto orgánico es relativamente baja en comparación con otros materiales preparados en las mismas condiciones



**Figura 122. Espectro representativo de  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN del material 105 (negro, abajo) y la fase  $\gamma$ -ZrP dopada con itrio de partida (verde, arriba).**

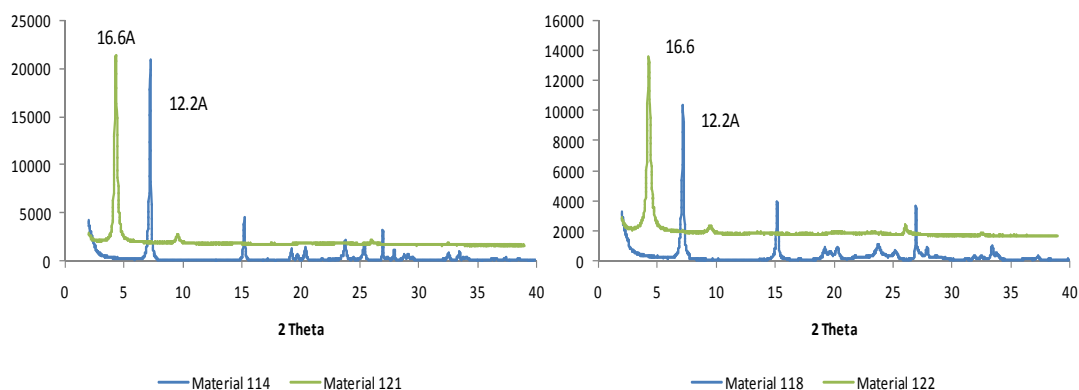
(ver material **32**). Esto podría explicarse porque la forma alpha no intercala el complejo orgánico y su introducción se produce únicamente en la forma gamma.

Si toda la fase gamma presente en el material (aproximadamente 66%) hubiese incorporado la diada orgánica el número de moléculas de complejo debería ser prácticamente 10 y el porcentaje de carbono se situaría en torno al 9%. Todos estos datos sugieren que el material **105** podría ser una mezcla de fase alpha que no incorpora el complejo orgánico y de fase gamma que ha incorporado prácticamente el máximo posible.

Finalmente se utilizaron los materiales **114** y **118** para introducir la diada  $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{C}_4\text{V})$  en ellos. Se utilizaron estos materiales porque la medida de sus energías interbandas había resultado mucho menor que la de la fase  $\gamma\text{-ZrP}$  como se explicará en el capítulo 6. Además y los datos de su caracterización revelaban unos materiales perfectamente homogéneos y laminares.

El procedimiento experimental empleado para la intercalación de la diada  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{C}_4\text{V}$  en las fases dopadas con niobio es el mismo que el usado para las fases sin dopar, consistiendo en un primer proceso de exfoliación del material seguido de la adición del complejo de rutenio y su posterior tratamiento. Los resultados se indican en la Tabla 22.

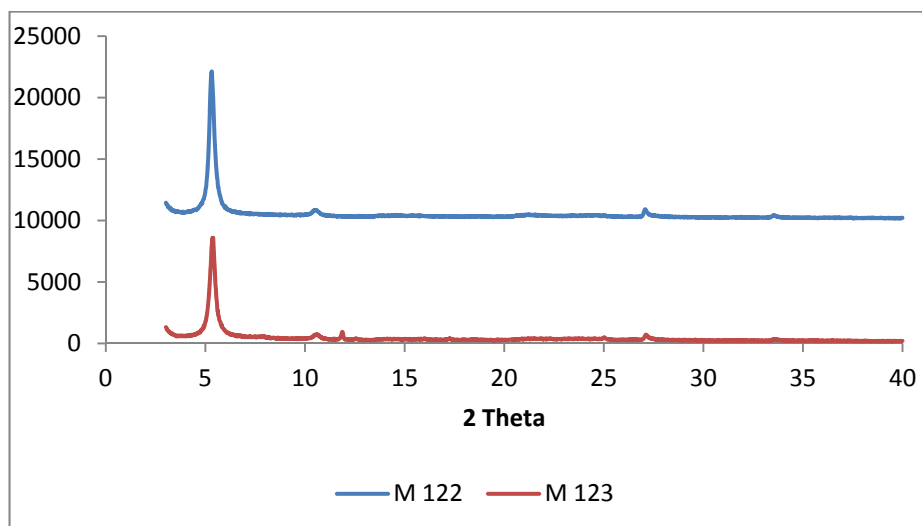
Los difractogramas de estos materiales (Figura 123) muestran, por una parte, un aumento de la distancia interlaminar que se corresponde con la intercalación del complejo de rutenio, y por otra una ligera disminución de la cristalinidad del material.



**Figura 123. Difractogramas comparativos de los materiales 114, 118, 121 y 122.**

Además, los datos de análisis elemental, muestran que el porcentaje de carbono del material es ligeramente menor que en el análogo material **32**, por lo que la intercalación también lo es. Como se explicó en el apartado anterior, esto podría ser debido a que la sustitución de átomos de zirconio por niobios se traduce en una reducción de la capacidad de intercalación del material.

Esta podría ser la principal razón de la disminución de la cantidad de compuesto orgánico intercalado en el material. Por ello se intenta forzar el intercambio aumentando la relación Complejo /  $\gamma$ -ZrP más de 2.5 veces. Tras el tratamiento del material se observa que el aumento de la cantidad de complejo presente en la reacción no se ha traducido en una mayor incorporación de éste a la matriz inorgánica. Tanto los datos de análisis elemental como los difractogramas de rayos X que se muestran en la Figura 124 son absolutamente comparables.



**Figura 124.** Difractograma de rayos X comparativo de los materiales 122 y 123.

Los materiales preparados a partir de algunas fases dopadas con elementos como el itrio o el niobio y la diada  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{C}_4\text{V}$  podrían tener a priori, numerosas ventajas. Por un lado la introducción de otros elementos en la estructura laminar inorgánica crea un aumento de la conductividad en ellos. Por otro, la inclusión de los complejos de rutenio en ellas podría hacer de estos materiales unos buenos candidatos para los procesos de fotólisis del agua, pero en la fecha de escritura de esta Tesis no se dispuso del tiempo suficiente para llevarlas a cabo.

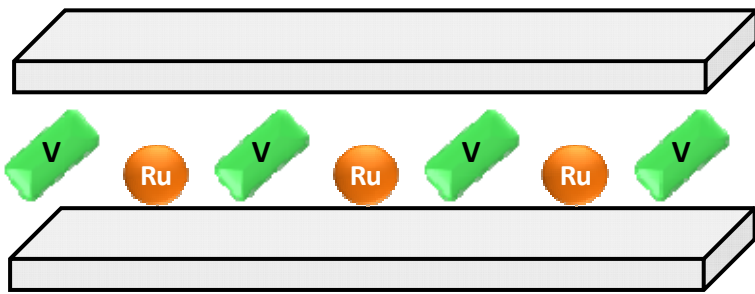
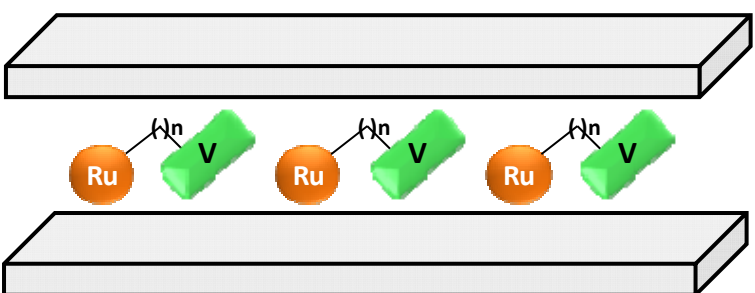
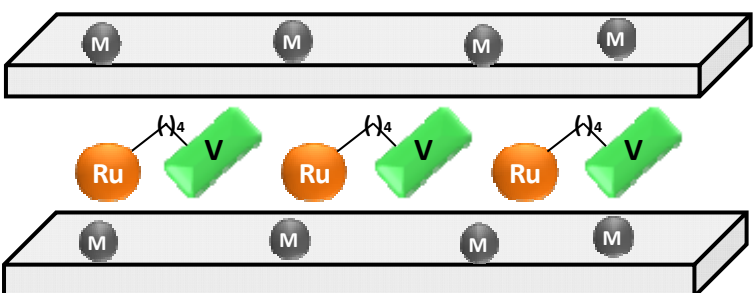


### **3.8. Resumen de los materiales que se van a emplear en los dispositivos fotovoltaicos**

Los materiales que se van a utilizar en los dispositivos solares son los contenidos en la Tabla 24. Hay que señalar que no se muestra ningún material que contenga itrio porque su estructura no estaba perfectamente descrita.

La tabla muestra tres grupos principales de materiales. En primer lugar se encuentran los materiales basados en fosfato de zirconio con el donador y el aceptor electrónico separados (entradas 1-7); el segundo grupo es en el que ambos se unen mediante cadenas alifáticas de diversa longitud (entradas 8-11). Finalmente, el tercer grupo de estos materiales (entradas 12-14) está basado en la fase gamma dopada con itrio o niobio en la que se ha incorporado el complejo de rutenio que mejores resultados había dado de los materiales anteriores.

**Tabla 24. Relación de materiales que van a ser utilizados en los dispositivos solares.**

Entrada	Estructura	Material
1		11
2		14
3		15
4		16
5		17
6		18
7		19
8		29 n=1
9		32 n=4
10		35 n=11
11		34 n=4
12		105
13		121
14		122

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## CAPÍTULO 5:

### DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS



## 4. PREPARACIÓN Y MEDIDA DE LOS DISPOSITIVOS SOLARES

### 4.1. Operaciones preliminares al montaje de celdas

El montaje de las celdas solares consta de tres pasos previos:<sup>151</sup>

1. Preparación de la pasta del material y de los electrodos.
2. Deposición del HBL (*Hole Blocking Layer*) y del hexacloroplatinato.
3. Preparación del electrolito

El primer paso en la preparación de los dispositivos solares es la preparación de la pasta del material. Ésta está formada por una dispersión al 10-20% en peso del material en una mezcla de terpineol/acetona (1:2) que se agita durante 48 h y después se sónica varias horas para homogeneizarla y evaporar la acetona.

Los electrodos más utilizados en células solares de colorante son los FTO (*Fluorine doped Tin Oxide*), aunque también puede utilizarse el trióxido de indio dopado con estaño (ITO). En nuestro caso los electrodos y contraelectrodos están constituidos por FTO que técnicamente poseen el nombre de TEC 15, porque su resistencia es de  $15 \Omega/\text{cm}^2$ . Para permitir la iluminación del dispositivo y a la vez la recolección de carga, es necesario que el contacto del lado irradiado sea transparente y conductor. Los electrodos se cortan con unas dimensiones de  $2 \times 1.5 \text{ cm}^2$ .

Los electrodos son de dos tipos: el electrodo de trabajo (WE; *working electrode*) de donde se extraen los electrones y el contraelectrodo (CE, *counter-*

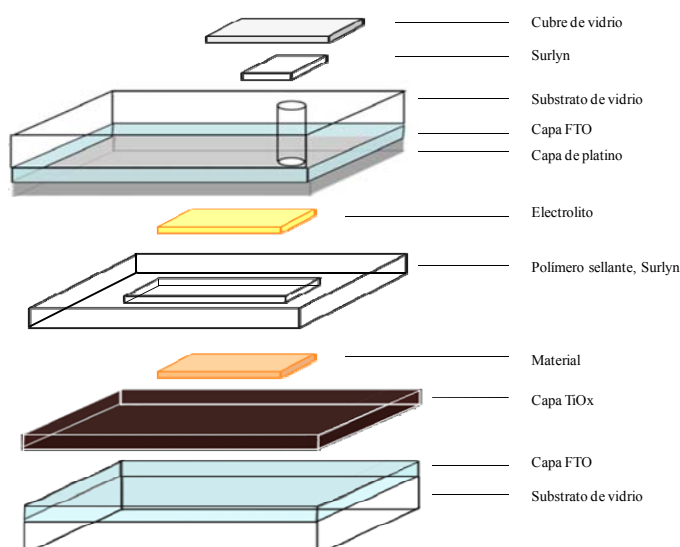
---

<sup>151</sup> Ito S., Murakami T.N., Comte P., Liska P., Grätzel C., Nazeeruddin M., Grätzel M.. "Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%". *Thin solid Films*, **2008**, 516, (4613-4619).

*electrode*) donde entran los electrones. El acondicionamiento de ambos se realiza de igual manera. Tras lavarlos con etanol, jabón y agua MilliQ, se calcinan en la mufla durante 15 minutos a 450°C para eliminar posibles restos orgánicos.

Una vez fríos se deposita sobre los electrodos de trabajo la capa  $\text{TiO}_x$  que consiste en una disolución de  $\text{Ti}(\text{iPr})_4$  en acetilacetona y etanol. Su función es mejorar ligeramente la eficiencia. Se denomina HBL (*Hole Blocking Layer*) pues facilita la extracción de electrones y bloquea los huecos. Esta deposición se lleva a cabo mediante *spin coating* y posteriormente se calientan los electrodos de nuevo a 450°C durante 30 minutos.

Los contraelectrodos tienen el mismo tamaño que los electrodos y se diferencian de ellos en el orificio que se les hace para introducir posteriormente el electrolito a su través. Tras llevar a cabo el mismo método de acondicionado que con los electrodos, se les deposita una capa de hexacloroplatinato en isopropanol y se calcinan en la estufa a 390°C durante 20 minutos. La capa de platino cataliza la reducción del trioduro ( $2e^- + \text{I}_3^- \rightarrow 3\text{I}^-$ ) del electrolito y reduce la resistencia de transferencia de carga.



**Figura 125. Esquema de una celda solar<sup>151</sup>.**

La Figura 125 muestra un esquema general de las partes y constituyentes de una celda solar.

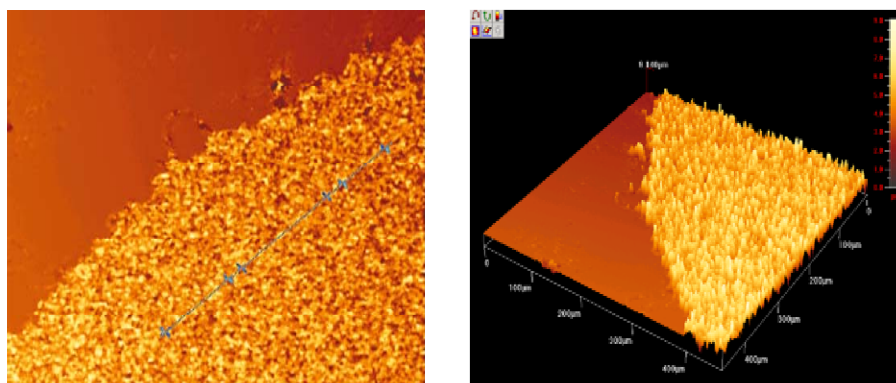
Las cantidades de platino que se utilizan son muy pequeñas, del orden de 10 nm de grosor. No es absolutamente necesario que los contraelectrodos sean transparentes, pero generalmente se utiliza el mismo material que para los electrodos.

Después de preparar y acondicionar los electrodos se lleva a cabo el montaje de los dispositivos mostrado en la Figura 127. Primeramente se deposita la pasta del material sobre el electrodo de trabajo mediante la técnica de Doctor Blade que consiste en esparcir la pasta del material activo mediante una cuchilla sobre una superficie delimitada con cinta adhesiva (a). Una vez depositada la pasta del material, se calienta a 150°C durante 15 minutos para eliminar el terpineol (b), temperatura moderada para evitar que el compuesto orgánico sensibilizador o la fase  $\gamma$ -ZrP sufran ningún tipo de alteración.<sup>106a,152</sup>

El grosor promedio de la película seca después de eliminar el disolvente y los aditivos orgánicos fue medido con un perfilómetro óptico Ambios Xi-100 y se encontraba en torno a los 6  $\mu\text{m}$  (Figura 126). Se confirma la uniformidad del material y la ausencia de roturas.

---

<sup>152</sup> a) Szirtes L., Megyeri J., Kuzmann E., "Thermal treatment on composite  $\gamma$ -Zirconium phosphate-silica". *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2006**, 85(2), 329-333.



**Figura 126. Medida del espesor de los materiales depositados.**

Las imágenes de la Figura 126 revelan una cierta rugosidad de la superficie debida a la naturaleza particulada del material. En estas figuras se expone una imagen representativa que muestra la textura de las películas del material.

En los montajes habituales de células solares sensibilizadas por colorantes es necesario llevar a cabo un proceso de *sinterización*. La sinterización es la cristalización del óxido de titanio en forma anatasa que es la fase más conductora y fotoquímicamente más eficiente del óxido de titanio. Este tratamiento se lleva a cabo a temperaturas cercanas pero inferiores a 500°C, con lo que se eliminan los restos orgánicos presentes y el agua. Estos procesos mejoran la superficie de contacto al formar cristales ordenados y transforman el compuesto en la fase fotoquímicamente activa pero suponen periodos de calefacción a altas temperaturas.

Afortunadamente, la fase  $\gamma$ -ZrP es fotoquímicamente activa (ver más adelante) y la sinterización, que destruiría la estructura de nuestros materiales, no se lleva a cabo, con el consiguiente ahorro de tiempo y energía. En todo caso, nuestro calentamiento a 150°C para eliminar el terpineol podría considerarse como una sinterización a baja temperatura.



El tercer paso es la preparación del electrolito, que es uno de los factores más importantes en el funcionamiento de las DSSC. Su función es transportar el hueco generado después de la separación de cargas en la superficie del  $\text{TiO}_2$ . Suele utilizarse un par redox iodo/ioduro en un disolvente con baja viscosidad, como puede ser el acetonitrilo<sup>153</sup> aunque se están investigando otros.<sup>23-25</sup> En este caso es una disolución de ioduro de 1-butil-3-metilimidazolio (BMII), iodo, LiI y 4-tertbutilpiridina en una mezcla de acetonitrilo y valeronitrilo. Para el escalado de este tipo de dispositivos es muy importante sustituir el electrolito líquido por uno sólido ya que la conexión eléctrica de distintas células es tecnológicamente muy difícil y la volatilidad del disolvente reduce el tiempo de vida del dispositivo.

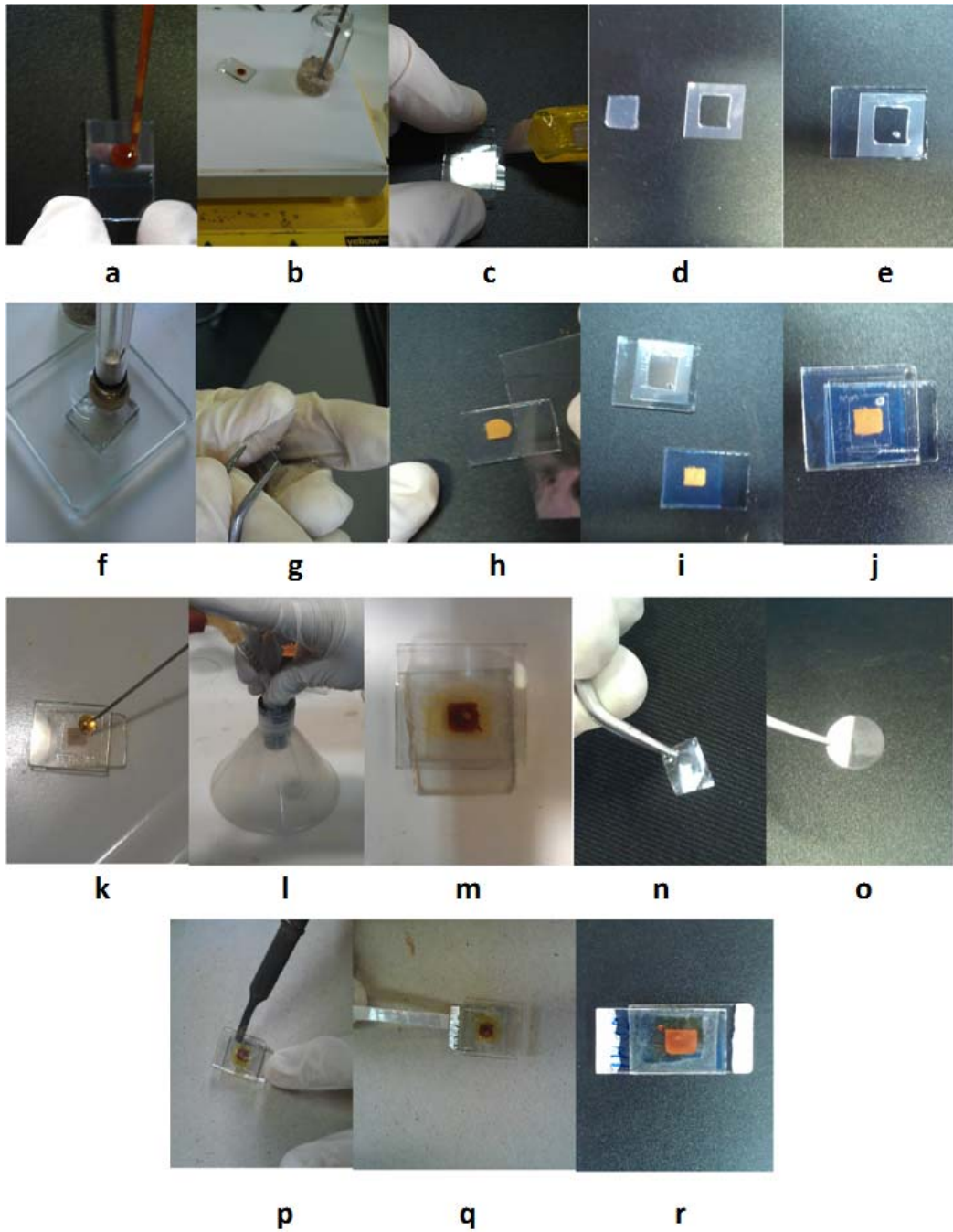
#### 4.2. Montaje de celdas

Una vez preparado el electrolito se continúa con el montaje de la celda. Para ello, sobre el contraelectrodo, se deposita un cuadrado de polímero Surlyn® (ver Figura 127d-g) y se sella con la cara conductora del electrodo de trabajo, que ya contiene la pasta del material, mediante la aplicación de calor a  $100^\circ\text{C}$ - $110^\circ\text{C}$  (i,j) y luego se deja enfriar. Posteriormente se introduce el electrolito por el agujero como se muestra en las Figura 127 k-m y se sella éste con el cuadrado del Surlyn® que sobró anteriormente y un cubre aplicando calor con un soldador (n-p). Finalmente se deja reposar la celda para que el electrolito empape bien el material y se pintan los electrodos con pintura de plata como representa la Figura 127q.

Se observa que las medidas mejoran ligeramente con el tiempo, porque el electrolito tarda en empapar bien la pasta, se estabiliza y la celda se calienta sutilmente.

---

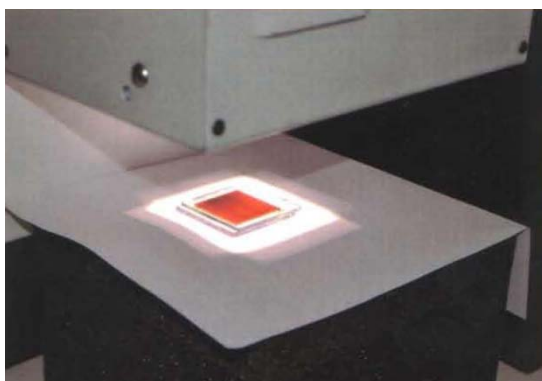
<sup>153</sup> B. O'Regan, M. Grazel, "A Low-cost, High-efficiency Solar Cell Based on Dye-sensitized Colloidal  $\text{TiO}_2$  Films", *Nature*, **1991**, 353, 737-740



*Figura 127. Montaje celdas solares (ver texto).*

### 4.3. Caracterización de las celdas

La caracterización de los dispositivos fotovoltaicos así preparados se llevó a cabo mediante la determinación de las curvas Intensidad-Voltaje y el registro de los espectros de fotocorriente. Estas medidas se han realizado en el Instituto de Tecnología Química de Valencia (ITQ). Para la caracterización de las curvas I-V se conectó el dispositivo correspondiente con un potenciostato que registraba las curvas obtenidas al iluminar la celda con un simulador solar (Sun 2000ABET Technologies) acoplado a un filtro AM1.5G. Las células se irradiaron empleando una potencia lumínica de 1 sol ( $1000\text{W}/\text{m}^2$ ).



*Figura 128. Detalle del simulador solar utilizado Sun 2000 ABET Technologies con filtro AM 1.5G.*

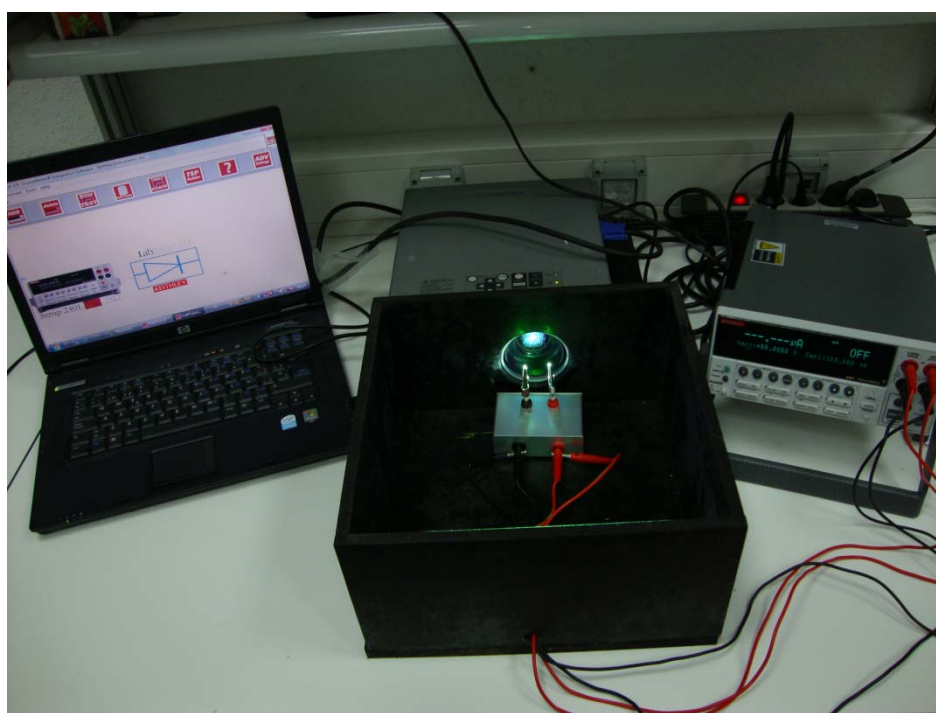
Las células solares preparadas fueron caracterizadas mediante la determinación de varios parámetros como la corriente en cortocircuito ( $I_{sc}$ ), la densidad de corriente ( $J_{sc}$ ), el voltaje en circuito abierto ( $V_{oc}$ ), el factor de llenado ( $ff$ , *fill factor*) y la eficiencia.<sup>154</sup> Los valores  $I_{sc}$  y  $V_{oc}$  se obtienen mediante el corte de la curva con los ejes de ordenadas y abscisas, respectivamente.

La potencia máxima es el producto del voltaje y la intensidad ( $P = V_{oc} \cdot I_{sc}$ ). El parámetro  $ff$  es la diferencia de la potencia de una célula ideal y la potencia

<sup>154</sup> Anspaugh B., "Space solar cell performance measurements and characterization", *Solar Cells*, **1990**,29(2-3), 245-256.

obtenida de la célula. Finalmente la eficiencia de la célula está determinada por el cociente entre la potencia de la célula y la potencia solar incidente en ella.

Como se ha mencionado estas medidas se han realizado en el ITQ. Con el fin de no perder tiempo y de reducir la estancia en el ITQ al mínimo, sólo se han realizado allí las medidas de los materiales más relevantes. Esto ha requerido la realización de un cribado inicial de las celdas que se ha llevado a cabo con un simulador solar construido a partir de un retroproyector y un potencióstato (Keithley 2400). El montaje se muestra en la Figura 129.



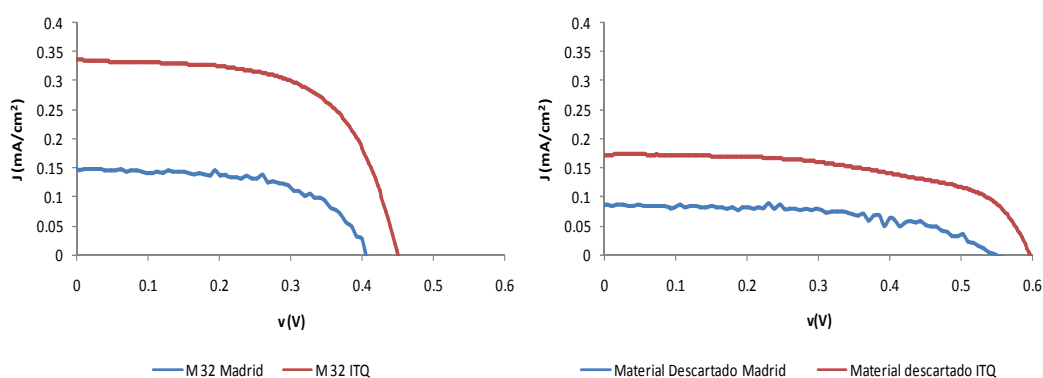
**Figura 129.** *Simulador solar construido por nosotros para el cribado inicial de las celdas.*

El sistema estaba constituido por un retroproyector que iluminaba la muestra con una luz blanca. La muestra estaba acoplada a un multímetro medidor Keithley 2400 que además transfería los datos a un ordenador donde se almacenaban, y desde donde se controlaba el experimento. Estos datos se transformaban en curvas I-V a través de un software de LabTracer.

Para las medidas se utilizó un sistema de medida de cuatro cables para evitar los errores producidos por la resistencia de los cables en las medidas de voltaje. Este sistema de medidas minimiza los errores en las medidas a larga distancia.

Para la calibración del sistema se utilizó un fotodiodo que previamente fue medido en el Simulador Solar utilizado en el ITQ. De esta forma la distancia del dispositivo a la fuente de luz se desplazó a la distancia a la cual la intensidad en cortocircuito del fotodiodo era la misma en ambos aparatos.

De esta forma estábamos en disposición de poder llevar a cabo unas medidas que sirvieron para ir descartando los materiales con menor respuesta.



**Figura 130. Comparación de medidas en el simulador solar del ITQ y en el fabricado por nosotros del material 32 y de un material descartado.**

Como se observa con claridad en la Figura 130 en ambos simuladores se obtienen curvas muy similares en forma pero con valores distintos. Por una parte parece que la densidad de corriente se reduce a la mitad en los dos casos mientras que los valores de voltaje se reducen tan sólo en un 12% aproximadamente. Aunque es evidente el ruido que muestran las medidas de nuestro simulador, este

parámetro es despreciable frente al tiempo y dinero que nos ha ahorrado este simulador manufacturado por nosotros.

#### 4.3.1. Materiales con Ru(bpy)<sub>3</sub> y viológenos P, D y MD

Los resultados de las medidas fotovoltaicas de los dispositivos solares montados con los materiales que contienen el complejo de Ru(bpy)<sub>3</sub> y los viológenos P, D y MD intercalados en la fase  $\gamma$ -ZrP (Tabla 13) se muestran en la Tabla 25.

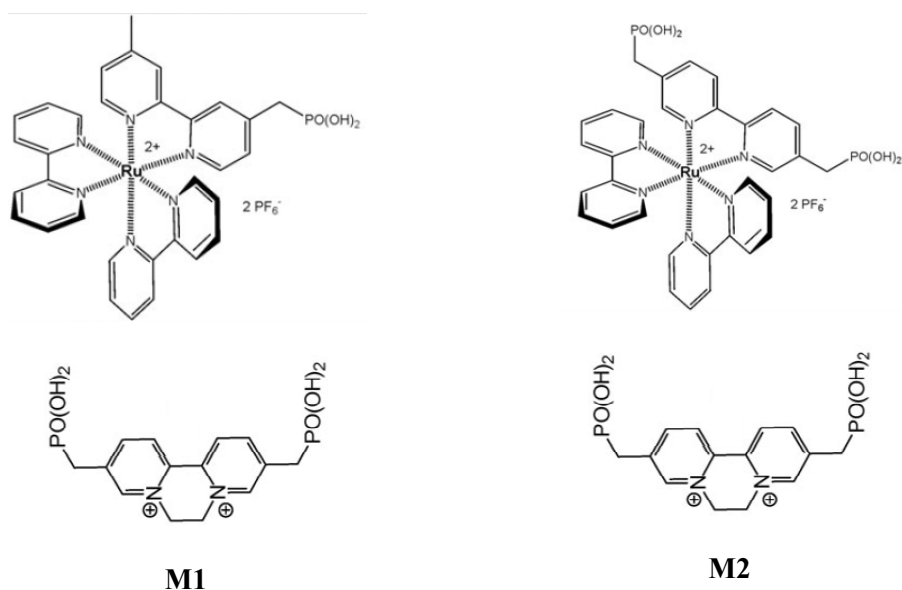
**Tabla 25. Medidas de las células construidas con los materiales indicados.**

Entrada	Material	Relación molar <sup>a</sup>		$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$ff$ (%)
		Ru(bpy) <sub>3</sub>	Viológeno			
1	<b>11</b>	8	15 MD	0.442	103	33.5
2	<b>14</b>	17	6 D	0.439	106	41.7
3	<b>15</b>	16	6 MD	0.441	93	38.0
4	<b>16</b>	16	6 P	0.450	120	37.4
5	<b>17</b>	10	7 D	0.434	75	39.2
6	<b>18</b>	10	8 MD	0.412	108	35.5
7	<b>19</b>	10	7 P	0.484	37	38.6
8 <sup>b</sup>	<b>M1</b>	4	7	0.086	7.5	0.32
9 <sup>b</sup>	<b>M2</b>	4	7	0.093	16.8	0.33
10 <sup>b</sup>	$\gamma$ -ZrP	0	0	0.008	0.11	0.21
11 <sup>b</sup>	$\gamma$ -ZrP	10	0	0.034	0.68	0.25

<sup>a</sup> Relación molar en el material final (ver Tabla 25). <sup>b</sup> Medidas realizadas en un trabajo anterior (ver ref.<sup>86a</sup>).

La Tabla 25 también contiene en las entradas 8 y 9 las medidas realizadas en nuestro laboratorio, con anterioridad a esta Tesis Doctoral sobre los materiales **M1** y **M2** que contenían los complejos Ru(bpy)<sub>3</sub> y el viológeno MD unidos covalentemente a la fase  $\gamma$ -ZrP mediante los fosfonatos que se indican en la Figura 131. Por tanto la principal diferencia estructural de **M1** y **M2** respecto de los materiales **11-19** de la Tabla 25, aparte de la distinta proporción de los

componentes activos, es que en los primeros tanto el dador como el aceptor de electrones está unido covalentemente a la matriz inorgánica. En los materiales **11-19** están simplemente intercalados.

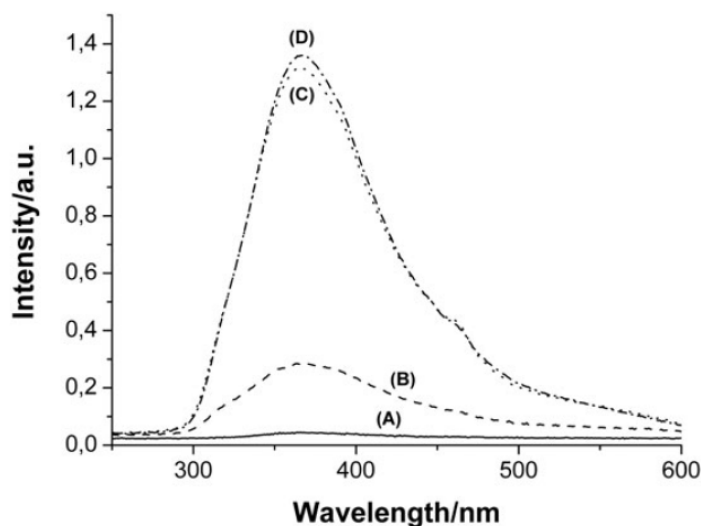


*Figura 131. Componentes activos de los materiales M1 y M2 de la Tabla 25.*

Puede verse en la Tabla 25 que los peores valores de las medidas fotovoltaicas pertenecen precisamente a las celdas construidas a partir de los materiales **M1** y **M2**. Las razones pueden ser diversas como por ejemplo el que el dador y el aceptor, introducidos secuencialmente en la síntesis de **M1** y **M2**, no se encuentren mezclados y próximos entre las láminas sino formando “guetos”. La NO unión covalente de los componentes activos en los materiales **11-19** debe favorecer sin duda el movimiento de las especies entre las capas inorgánicas, prevaleciendo una disposición más aleatoria y una mayor proximidad del complejo  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  y los viológenos. Por tanto, la unión covalente parece ser un inconveniente, además del esfuerzo suplementario en la síntesis de los correspondientes fosfonatos. En cualquier caso las medidas de las celdas

construidas con los materiales **M1** y **M2** han sido muy importantes para sentar las bases de este trabajo.

Se observó que la fase  $\gamma$ -ZrP vacía no daba prácticamente respuesta (entrada 10, Tabla 25) y que ésta era muy débil cuando sólo el complejo Ru(bpy)<sub>3</sub> se encontraba entre las láminas inorgánicas (entrada 11, Tabla 25). Sin embargo, al introducir el viológeno se producía un aumento de entre uno y dos órdenes de magnitud tanto en  $V_{oc}$  como en  $I_{sc}$ . Este aumento de respuesta nos sugirió que las celdas solares basadas en la fase  $\gamma$ -ZrP podrían tener cierta potencialidad. Por su parte, los espectros de fotocorriente (Figura 132) fueron muy importantes para descifrar el mecanismo de funcionamiento de las celdas solares basadas en la fase  $\gamma$ -ZrP.



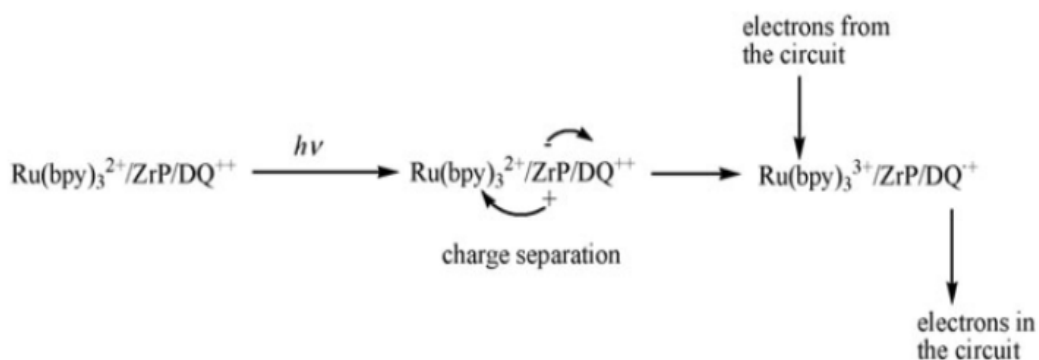
*Figura 132. Espectros de fotocorriente de la fase  $\gamma$ -ZrP pura (A), conteniendo sólo el complejo Ru(bpy)<sub>3</sub> (B) y de los materiales M1 (C) y M2 (D) (ver Tabla 25).*

Para nuestra sorpresa, el perfil de fotocorriente no se corresponde con el espectro de absorción del complejo Ru(bpy)<sub>3</sub> y por tanto, no es esta especie la responsable de producir corriente mediante la absorción de luz. Si así hubiera sido, el máximo de fotocorriente debería haberse situado a 460 nm (banda MLCT del complejo). Como mucho se observa en la Figura 132 un pequeño hombro a



esa frecuencia. La fotorrespuesta debe provenir de la excitación directa de la matriz inorgánica que actúa como semiconductor. El

Esquema 15 resume el mecanismo propuesto.



**Esquema 15. Mecanismo propuesto para la actividad fotovoltaica de M1 y M2 (Tabla 25).**

Una vez absorbida la energía por la fase  $\gamma\text{-ZrP}$  las especies activas actúan probablemente como trampas para los electrones y los huecos aumentando la movilidad de las cargas y la vida media de su separación. En este sentido la posición relativa del complejo y el viológeno pueden ser importantes para minimizar el proceso de aniquilación mutua de las especies cargadas.

Analicemos en este contexto los resultados de los materiales **11-19** de la Tabla 8. En general se observa una mejora en factores 5 y casi 8 para  $V_{oc}$  e  $I_{sc}$ , respectivamente, en relación con **M1** y **M2**. Los valores de  $V_{oc}$  son muy parecidos en la serie de materiales lo que puede atribuirse a la diferencia entre el potencial redox del par  $\text{I}^+/\text{I}_3^-$  y el nivel de Fermi de la banda de conducción de la fase  $\gamma\text{-ZrP}$ , que son dos elementos comunes a todas las muestras. Los valores de  $I_{sc}$  parecen depender de la cantidad de complejo ya que para un mismo viológeno la corriente aumenta con la cantidad de  $\text{Ru(bpy)}_3$ . Pueden por ejemplo compararse en la Tabla 25 las entradas 2 y 5 (viológeno D) con valores  $I_{sc}$  de 106 y 75  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , conteniendo 17 y 10 moléculas de  $\text{Ru(bpy)}_3 / 100 \text{ Zr}$ , respectivamente. Lo mismo

sucede para las entradas 4 y 7 (viológeno P) aunque no para las entradas 3 y 6 (viológeno MD).

El factor  $ff$  es muy similar en la serie de materiales **11-19** (0.35-0.40) probablemente debido a la similar resistencia eléctrica presentada por las películas de  $\gamma$ -ZrP.

En conclusión, la intercalación simple de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  y viológenos da lugar a materiales prometedores para ser usados como células solares. ¿Qué sucede si aceptor y dador están covalentemente unidos entre sí?

#### 4.3.2. Materiales con diadas $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{C}_n\text{V}$

Los resultados de las medidas fotovoltaicas de los dispositivos solares montados con los materiales que contienen las diadas  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{C}_n\text{V}$  (Tabla 14) intercaladas en la fase  $\gamma$ -ZrP se muestran en la Tabla 26.

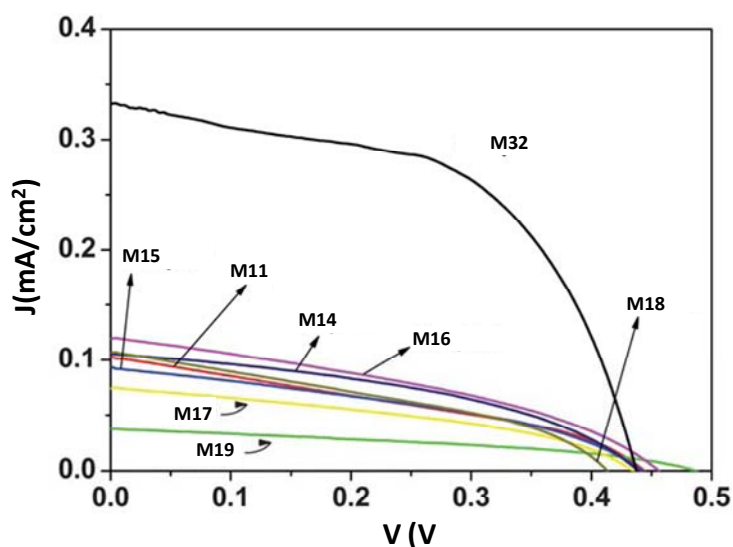
**Tabla 26. Medidas de las células construidas con los materiales indicados.**

Entrada	Material	Diada		$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$ff$ (%)	Eficiencia (%)
		$\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{C}_n\text{V}$ n	R. molar <sup>a</sup>				
1	<b>29</b>	1	11	0.527	147.1	65.8	<b>0.06</b>
2	<b>32</b>	4	11	0.544	276.2	71.0	<b>0.11</b>
3	<b>35</b>	11	6	0.461	63.1	77.4	<b>0.03</b>

<sup>a</sup> Relación molar frente a 100 Zr en el material final (ver Tabla 14).

La Figura 133 contiene las curvas  $I/V$  de los materiales de la Tabla 25 y el material **32** que es el mejor de la Tabla 26. De un vistazo se aprecia la considerable mejora producida por la utilización de la diada. De la Tabla 26 se desprende que la respuesta fotovoltaica pasa por un máximo para  $n = 4$ . Por tanto no parece ser favorable que el complejo y el viológeno estén demasiado cerca ( $n = 1$ ) o demasiado lejos ( $n = 11$ ) en la diada. El material con la diada  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{C}_4\text{V}$

tiene una densidad de corriente cuatro veces mayor que las otras y hasta veinte veces mayor que la de otros materiales preparados anteriormente en el laboratorio.



*Figura 133. Curvas I/V para las DSSCs formadas por  $\gamma$ -ZrP medidas con un simulador solar Sun 2000ABET Technologies con filtro AM1.5G.*

Los valores de la eficiencia (PCE) están en torno al 0.1 % lo que les sitúa lejos aún de los conseguidos con las DSSC basadas en  $\text{TiO}_2$  que poseen valores  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$  y  $ff$  de 0.7 V,  $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  y 70%, respectivamente. Sin embargo, hay que señalar que nunca antes se habían probado los materiales basados en la fase  $\gamma$ -ZrP y que, en nuestras inexpertas manos, después de unos pocos intentos, la eficiencia se ha aumentado considerablemente a partir de materiales con moléculas relativamente sencillas.

*Tabla 27. Medidas de las células construidas con los materiales indicados.*

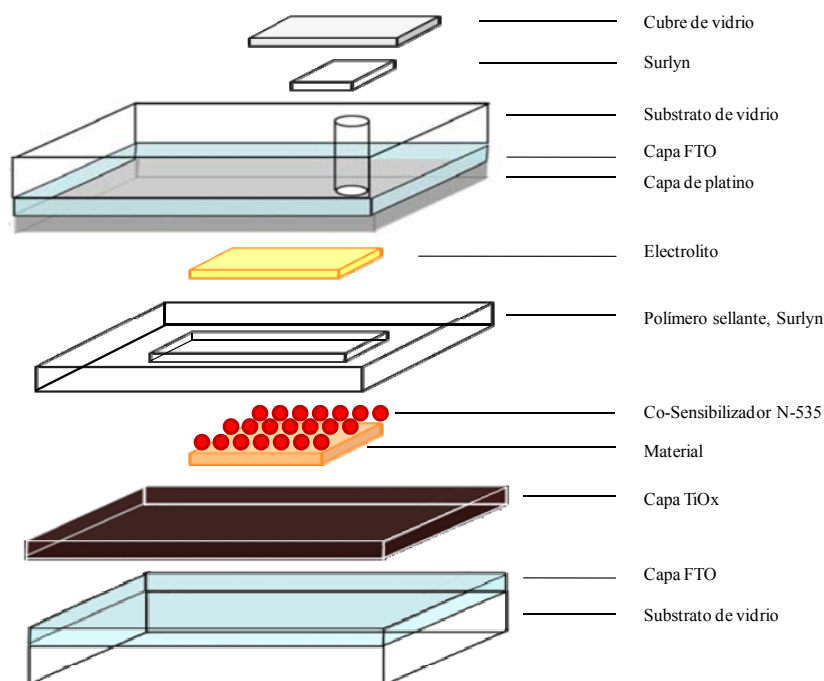
Entrada	Material (535) <sup>a</sup>	Diada		$V_{OC}$ (V)	$J_{SC}$ ( $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$ff$ (%)	Eficiencia (%)
		$\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{C}_n\text{V}$ n	R. molar <sup>b</sup>				
1	29	1	11	0.574	484.8	66.3	0.19
2	32	4	11	0.551	419.2	65.2	0.16
3	35	11	6	0.539	427.9	66.8	0.16

<sup>a</sup> Material tratado con el colorante “Ruthenizer 535” (ver texto). <sup>b</sup> Relación molar frente a 100 Zr en el material final (ver Tabla 26).

La Tabla 27 recoge los resultados de un experimento sencillo que hemos dado en llamar sensibilización doble mediante colorante comercial.

Para lograrlo hemos seguido la secuencia de montaje de la Figura 134. La única diferencia con la Figura 125 es la capa de cosensibilizador que se logra sumergiendo el electrodo FTO con la capa de  $\text{TiO}_x$  y la pasta del correspondiente material basado en fase  $\gamma\text{-ZrP}$  en la disolución del colorante **Ruthenizer 535-N3**<sup>155</sup> ( $10^{-4}$  M en una mezcla de acetonitrilo/tertbutoanol al 50%) durante 15 horas. En estas condiciones asumimos que el cosensibilizador sólo puede interaccionar con la superficie de las partículas del material basado en la fase  $\gamma\text{-ZrP}$  y por tanto es únicamente adsorbido en el exterior de las mismas.

<sup>155</sup> A) Ding I-K., Melas-Kyriazi J., Cevey-Ha, N.L., Chittibabu, K.G., Zakeeruddin S. M., Graetzel M., McGehee, M.D. “Deposition of hole-transport materials in solid-state dye-sensitized solar cells by doctor-blading” *Org. Electron.*, **2010**, *11*(7), 1217-1222. b) Wang, Z.S., Yamaguchi, T., Sugihara H., Arakawa H., “Significant Efficiency Improvement of the Black Dye-Sensitized Solar Cell through Protonation of  $\text{TiO}_2$  Films” *Langmuir*, **2005**, *21*(10), 4272-4276.



**Figura 134. Montaje de dispositivos con doble sensibilización.**

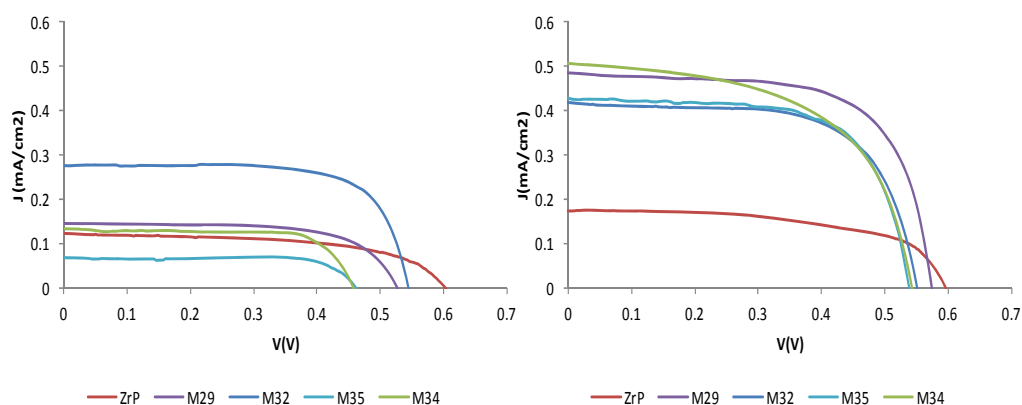
La Figura 134 muestra la configuración de las células utilizadas en este estudio y los resultados de las medidas de  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  y  $ff$  se exponen en la Tabla 27.

Primeramente se estudió la variación de los dispositivos según el material incorpore una diada con el viológeno más o menos separado y en mayor o menor cantidad. En primer lugar, a la vista de los materiales **29**, **32** y **35**, se observa que los mejores valores tanto de  $V_{oc}$  como de  $J_{sc}$  se corresponden con el material **32**, que tiene el viológeno situado a una distancia intermedia. El factor de llenado no es el más alto de los tres pero la diferencia es muy pequeña.

La principal diferencia entre los materiales **32** y **35** es la cantidad de viológenos. Los datos mostrados en la tabla 27 revelan que el hecho de tener más aceptores electrónicos, al menos en este caso, no se traduce en una mejora del dispositivo. De hecho, posiblemente el tiempo de separación de cargas sea menor y por tanto, sus propiedades sean peores.

Por otra parte se llevó a cabo el estudio del uso del complejo de rutenio **N3** como cosensibilizador. Como puede observarse en la tabla 27, la presencia del cosensibilizador no afecta significativamente a los valores de  $V_{oc}$ , pero aumenta sustancialmente, en algunos casos en un factor de tres, la densidad de corriente (Ver Figura 135). Este aumento puede entenderse fácilmente considerando que debería haber una contribución del cosensibilizador absorbiendo fotones y produciendo una cantidad adicional de separación de cargas que se reflejaría en un aumento de la intensidad a cortocircuito de la célula. Este efecto se observó en cinco tipos de células estudiadas y era reproducible y general.

Se observa que aunque la adición del cosensibilizador no afecta al fill factor, la eficiencia total se aumenta al doble en algunos casos. Por ello, hemos estimado que tanto el cosensibilizador como el complejo de rutenio contribuyen de forma similar a la eficiencia total ya que la célula en la que no tiene diada pero si tiene colorante N535 como sensibilizador exhibe una eficiencia hasta 1.5 veces superior a la de otros complejos.



**Figura 135.** Curvas  $I/V$  para las DSSCs con las diadas (izquierda) y con colorante N3 adicional (derecha) medidas con un Simulador Solar Sun 2000ABET Technologies con filtro AM1.5G.

Tras este estudio se ha demostrado que utilizando un complejo de rutenio como cosensibilizador, la eficiencia de las células puede duplicarse, y aunque ésta está aún por debajo de las de las células solares sensibilizadas por colorante que

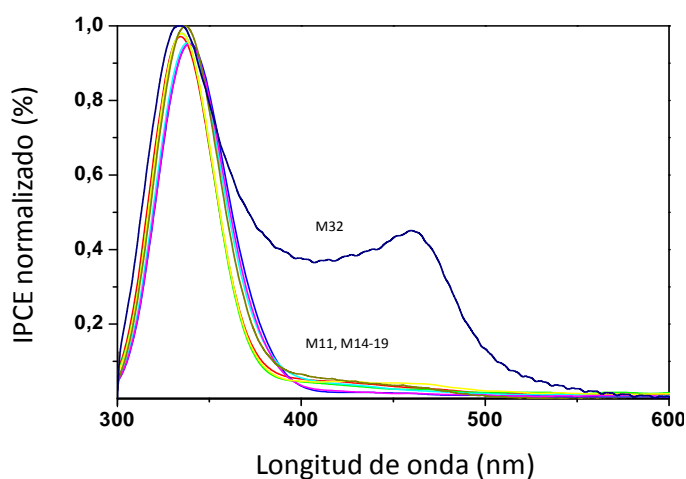
utilizan  $\text{TiO}_2$  como semiconductor, una investigación más en profundidad del tipo de complejo utilizado podría mejorar muy notablemente los resultados obtenidos hasta ahora.

### 4.3.3. Proceso fotoquímico

Como se explicó en la introducción, para la completa caracterización de una célula solar es necesario registrar los espectros de fotocorriente. En los espectros de fotocorriente se ilumina la célula con una radiación monocromática y se registra la intensidad de corriente generada por ésta para cada longitud de onda.

De esta forma, gracias al espectro de fotocorriente se puede conocer la longitud de onda a la cual el dispositivo solar responde. Además, el espectro de fotocorriente proporciona información útil sobre el mecanismo de operación de las células y sobre cuáles son los cromóforos que están contribuyendo a esa respuesta.

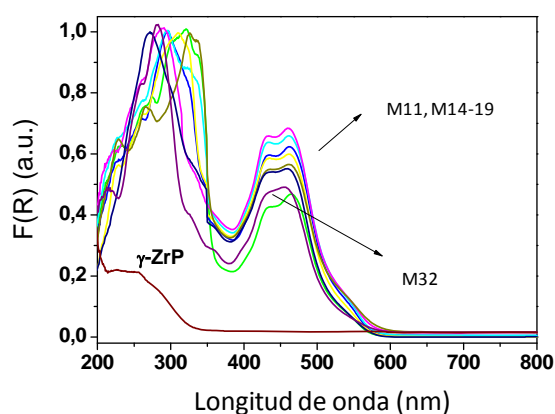
Así, se registraron los espectros de fotocorriente de algunos de los materiales preparados (Tabla 25 y Material 32) y caracterizados anteriormente, mostrando sus resultados en la Figura 136.



**Figura 136. Espectro de fotocorriente normalizado para DSSCs basadas en  $\gamma$ -ZrP.**

De todas las medidas, destaca la curva correspondiente al material **32** que presenta un máximo a 460 nm correspondiente al **Ru(bpy)<sub>3</sub>** que, por el contrario, no mostraron los materiales **11**, **14-19**, como se esperaba, indicando que la respuesta fotovoltaica no se debía a la excitación del complejo de rutenio.

Hay que señalar que estos materiales presentan la banda de absorción característica a 460 nm del Ru(bpy)<sub>3</sub>, pero a pesar de eso, no presentan respuesta fotovoltaica en esa región. Esta falta de respuesta fotovoltaica a pesar de la irradiación en la banda de absorción del complejo de rutenio podría explicar por qué un aumento de colorante no va acompañado de un aumento de la fotocorriente.



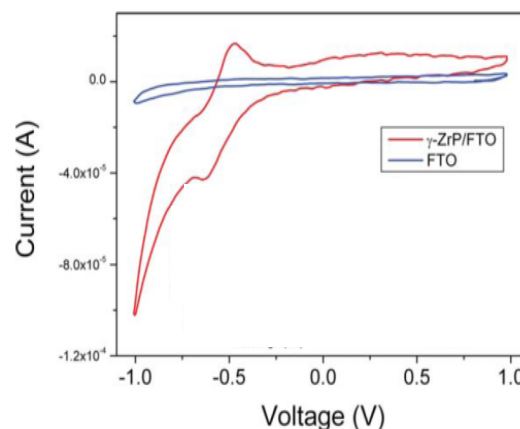
**Figura 137. Espectro de reflectancia difusa de la fase  $\gamma$ -ZrP, y materiales **11**, **14-19** y **32**.**

Para explicar el proceso fotoelectroquímico se registra también el voltamperograma de la fase  $\gamma$ -ZrP y se realizan medidas de espectroscopia de impedancia (que se detallarán más al final de este capítulo). Por una parte, del gráfico de Mott Schottky representado con las medidas de impedancia, se puede obtener el valor muy aproximado de la banda de conducción del semiconductor (-1.3 V). Por otro, en el voltamperograma se observa un pico de reducción a -0.6 V.

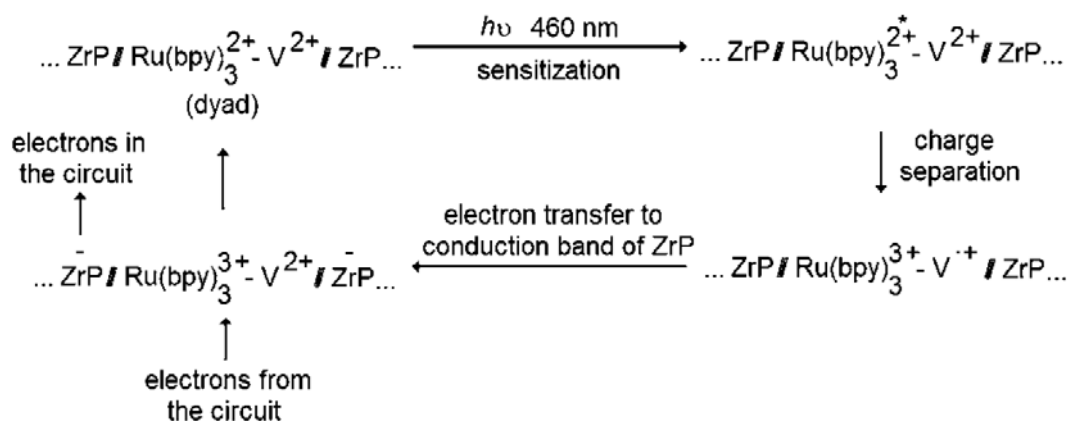


Esto muestra que un electrón en el estado triplete del **Ru(bpy)<sub>3</sub>** debería tener suficiente energía para reducir a la fase  $\gamma$ -ZrP.

**Figura 138.** Voltrametría cíclica de la fase  $\gamma$ -ZrP soportada sobre FTO (rojo) y del FTO soporte (azul).



En este punto, teniendo en cuenta los potenciales de reducción de los viológenos (-0.4 V a -0.6 V) parece energéticamente desfavorable que el catión radical del viológeno resultante de la transferencia electrónica fotoinducida desde el **Ru(bpy)<sub>3</sub>** en su estado excitado inyecte un electrón en la banda de conducción de la  $\gamma$ -ZrP (-1.3 V), sino que parece termodinámicamente más razonable que el electrón del viológeno reducido pudiera inyectarse en el pico de reducción observado a -0.6 V en la curva CV de la Figura 138, correspondiente a un estado interbandas y de ahí, que estos espacios interbandas sean presumiblemente los que están jugando el principal rol en la respuesta fotoquímica representada en la Figura 139

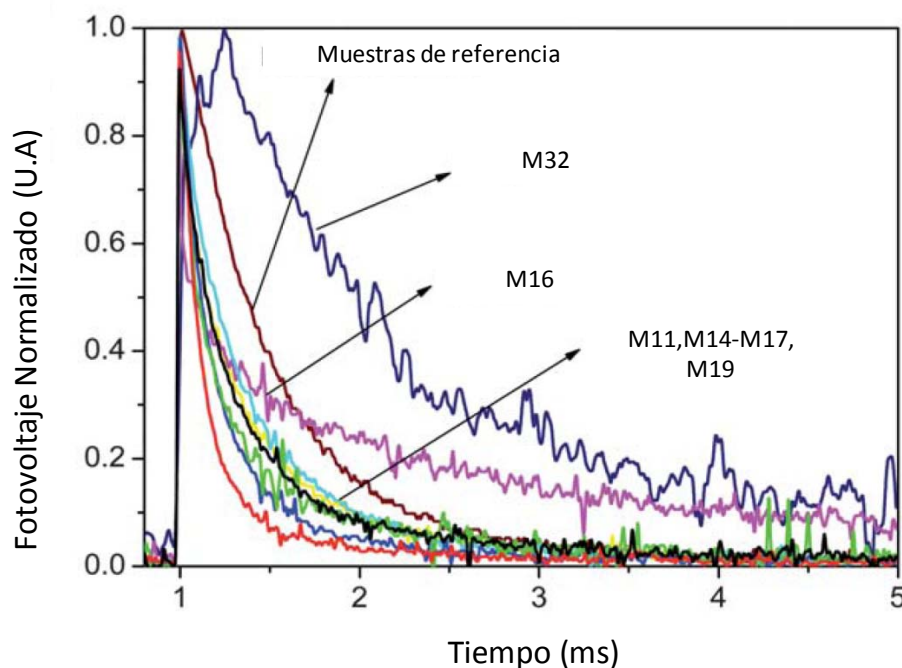


**Figura 139.** Fotorrespuesta del material 32. Los lugares más probables de los electrones en  $\gamma$ -ZrP están en los lugares interbandas observados en CV.

El material **32** en contraposición al resto de los materiales, presenta un espectro de fotorrespuesta claramente consistente con la generación de corriente a partir de la excitación del complejo de Rutenio de la diada que actúa como especie colectora de la luz.

A la vista de este espectro (Figura 136), la principal razón para el aumento de la eficiencia observado para el material **32** está en la fotosensibilización de las láminas de la fase  $\gamma$ -ZrP por la diada **Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>V)**. El comportamiento de este material sugiere que para que en los materiales basados en fase  $\gamma$ -ZrP, el **Ru(bpy)<sub>3</sub>** actúe como fotosensibilizador es necesario que el viológeno esté relativamente cerca, algo que no puede asegurarse en el caso del resto de materiales, donde las especies donadora y aceptora se distribuyen irregularmente entre las láminas de la fase  $\gamma$ -ZrP.

Los perfiles temporales de fotovoltaje cuando se exponen las células solares a un pulso de láser de 532 nm (Figura 140) deberían proporcionar una mayor comprensión de las medidas de las eficiencias realizadas anteriormente.



**Figura 140.** Perfil transitorio de fotovoltaje normalizados para células solares sensibilizadas por colorante basadas en  $\gamma$ -ZrP.

En la Figura 140 se observa que la célula del material **32** mostró un voltaje con un tiempo de vida mucho mayor que el resto, presentando un aumento significativo en los primeros  $500\mu\text{s}$  después de la excitación. Se ha interpretado este crecimiento como una consecuencia del mayor tiempo de vida del estado de separación de cargas en la diada de rutenio (Figura 139). Por tanto, la excitación de esta diada dador-aceptor podría conducir a una separación de cargas instantánea que posteriormente transferiría con cierto retraso el electrón y el hueco a la fase  $\gamma$ -ZrP y al  $\text{I}_3^-$  del electrolito respectivamente.

El perfil temporal de voltaje de esta célula contrasta con los registrados para las otras muestras que no exhiben ningún crecimiento y además se desintegran mucho más rápido.

En este contexto es interesante comentar que la segunda célula más eficiente es la del material **16**, que muestra el segundo tiempo de vida de voltaje más largo.

Por tanto, los resultados de los transitorios de fotovoltaje se correlacionan perfectamente con la eficiencia de las células medidas anteriormente, siendo la más eficiente aquella en la que el fotovoltaje decae más lentamente.

Con los ensayos realizados puede concluirse que la fase  $\gamma$ -ZrP es un semiconductor muy prometedor que podría utilizarse en dispositivos solares. Se ha demostrado que la formación de diadas presenta mejores resultados que los materiales que contienen el dador y el aceptor electrónicos separados. Además, inicialmente se apuntó que una de las limitaciones era el uso de complejos de rutenio ineficientes, pero ahora hemos demostrado que utilizando un complejo de rutenio como cosensibilizador la eficiencia de las células puede duplicarse. Por otra parte y aunque la eficiencia esté aún por debajo de las de las células solares sensibilizadas por colorante que utilizan TiO<sub>2</sub> como semiconductor, la posibilidad de desarrollar capas fotoactivas aprovechando la estructura laminar y la posibilidad de incluir otros colorantes podría conducir a mejoras significativas de la eficiencia en este tipo de novedosos semiconductores.

Para intentar mejorar las propiedades semiconductoras de la fase laminar utilizada como matriz inorgánica, se llevaron a cabo procesos de dopaje de ésta (ver apartado preparación de materiales).

Como ya se adelantó anteriormente en el apartado de preparación de los materiales, los cálculos teóricos sugerían que el dopaje con niobio proporcionaba una disminución del band gap de aproximadamente 4 eV.

Tras realizar las medidas de los materiales preparados, y cómo se explicará con más detalle en el siguiente apartado, se consiguió obtener un material cuyo band gap era de 4.5 eV frente a los 6.2 eV de la matriz inorgánica inicial.

#### 4.4. Fotólisis del agua

Aunque el objetivo principal de esta tesis doctoral consistió en la mejora de las propiedades semiconductoras de la fase  $\gamma$ -ZrP para su posterior uso como material semiconductor en células solares, también se le han dado otras aplicaciones.

Una de ellas, de elevado interés ambiental son los procesos de fotólisis del agua. A modo de colaboración con el Instituto de Tecnología Química de Valencia, se ha llevado a cabo el estudio de la fase  $\gamma$ -ZrP y otros materiales derivados de ella como catalizadores en estos procesos de ruptura del agua.

Como se mencionó anteriormente en la introducción, los procesos de fotólisis del agua consisten en la generación de hidrógeno y oxígeno gaseosos utilizando la luz solar y un semiconductor que actúa como fotocatalizador.<sup>56</sup> A primera vista parece ser un proceso muy prometedor para la producción a gran escala y de forma limpia de hidrógeno gaseoso.

En la década de los setenta el descubrimiento<sup>156</sup> de que las celdas electroquímicas con ánodos de TiO<sub>2</sub> y cátodos metálicos podían descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno cuando se exponían a la luz solar suscitó un gran interés, pero aún era necesario una mayor investigación para tener una energía solar práctica. La razón es que la energía interbandas del TiO<sub>2</sub>, es demasiado

---

<sup>156</sup> a) Singh D.J., Rai R.C., Musfeldt J.L., Auluck S., Singh N., Khalifah P., McClure S. and Mandru D.G. "Optical Properties and Electronic Structure of Spinel ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>" *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2696-2700. b) Bak T., Nowatny J., Rekas M., Sorell C. C., "Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects" *Int. J. Hydrogen Energy*, **2002**, 27, 991-1022.

elevada (3.0 eV para el rutilo y 3.2 eV para la anatasa) para utilizar la radiación solar de forma eficiente.<sup>157</sup>

Los requisitos principales que debe cumplir un fotocatalizador son que tenga una energía interbandas capaz de utilizar efectivamente la radiación solar, es decir del orden de 2 eV, que sea estable químicamente en un ambiente acuoso corrosivo y que sus bordes de banda abarquen los potenciales redox de fotólisis del agua. En particular, este último requisito significa que el borde de la banda de conducción debe estar por encima del potencial  $H^+/H_2$  que es aproximadamente 4.4 eV bajo vacío. Este requisito es muy difícil de satisfacer en óxidos estables con energías interbandas cercanas a los 2eV

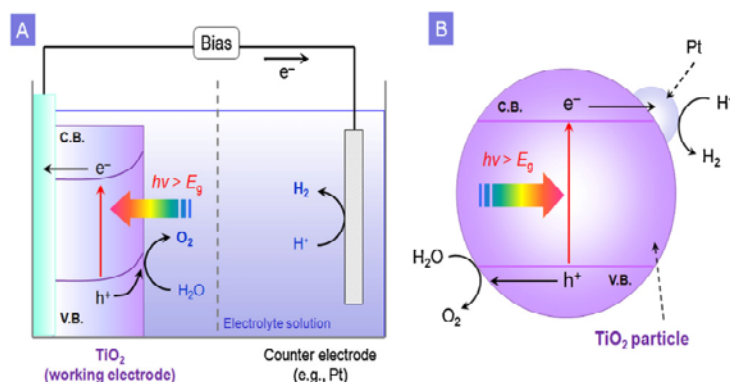
Hasta el momento se han hecho numerosas investigaciones para conseguir fotocatalizadores activos a la radiación visible que sean capaces de utilizar de forma eficiente la radiación solar. Además estos fotocatalizadores pueden ser modificados mediante un cocatalizador que proporcione un sitio redox activo.

Como se ha mencionado anteriormente, las primeras investigaciones realizadas en técnicas de fotólisis del agua se llevaron a cabo hace tan sólo unos cuarenta años utilizando cristales de óxido de titanio en forma de rutilo (conocido semiconductor tipo n) en el ánodo y platino en el cátodo y aplicando un voltaje externo.

---

<sup>157</sup> Zhai H.J., Wang L.S. "Probing the Electronic Structure and Band Gap Evolution of Titanium Oxide Clusters  $(TiO_2)_n^-$  ( $n = 1-10$ ) Using Photoelectron Spectroscopy" *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3022-3026.

Este proceso se conoce con el nombre de efecto Honda-Fujishima. Cuando el ánodo de  $\text{TiO}_2$  se iluminaba con una radiación energética mayor que el band gap del  $\text{TiO}_2$ , se generaban electrones y huecos en la banda de conducción y de valencia respectivamente.



**Figura 141. (A) Proceso fotólisis del agua fotoelectroquímica (PEC) utilizando  $\text{TiO}_2$  como fotoánodo y (B) Modelo cortocircuito de una célula fotoelectroquímica.**

Al aplicar un potencial a través del circuito externo, estos electrones migran hasta alcanzar el electrodo de platino reduciendo los protones ( $\text{H}^+$ ) a hidrógeno ( $\text{H}_2$ ). Mientras, los huecos que quedan en la superficie del  $\text{TiO}_2$  oxidan al agua formando oxígeno ( $\text{O}_2$ ).

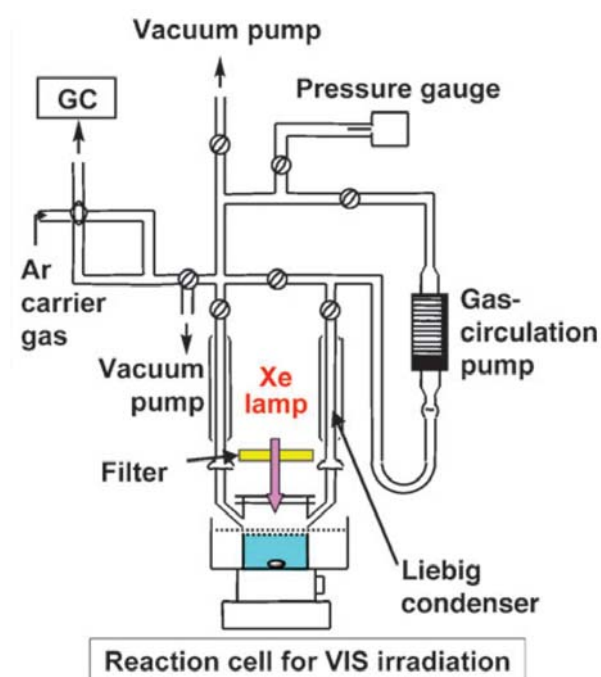
#### 4.4.1. Desarrollo experimental del proceso de fotólisis del agua

En los procesos de fotólisis del agua hay que prestar especial atención a diversos factores:

1. Evolución del  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ : Ambos deberían evolucionar estequiométricamente 2 a 1.
2. Tiempo de reacción.
3. Número Turnover (TON): Es el número de moléculas que reaccionan por sitio activo, aunque eso es muy difícil de medir, de ahí que se haga el número de electrones que reaccionan por átomo de catalizador o número de electrones que reaccionan por número de átomos en la superficie del catalizador.

4. Rendimiento cuántico.
5. Fotorrespuesta: Cuando se irradia un fotocatalizador con una luz de energía superior que la de la energía interbandas, el proceso de ruptura del agua debería tener lugar. El espectro de acción es indispensable para ver la fotorrespuesta, especialmente para un catalizador que actúa en el visible, aunque si el material absorbe luz visible no siempre muestra actividad fotocatalítica.

El reactor utilizado en las medidas de fotólisis del agua es del tipo:



*Figura 142. Reactor para fotólisis del agua.*

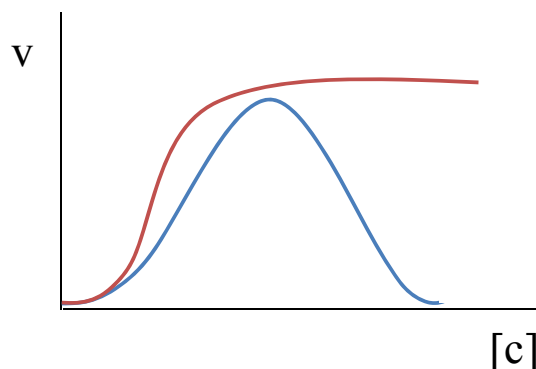
En las medidas llevadas a cabo con estos materiales se utilizan el catalizador en una concentración de 1 mg/mL en 25 mL de una disolución al 50% de metanol y agua. Cuando la luz incide, se produce el movimiento de electrones y el metanol tapa los huecos que deja pasando a ácido fórmico y luego a  $\text{CO}_2$ . Si hay mucho metanol los huecos se llenan muy rápido y disminuye la actividad fotocatalítica. Antes de comenzar con las medidas el sistema se purga con argón



haciendo varios ciclos de vacío argón para que no haya aire que interfiera en la detección de  $O_2$  y se deja una sobrepresión de argón para asegurarse que no haya fugas. Si el catalizador es muy bueno, aumentará la presión.

La cantidad de catalizador que se utiliza puede seguir una curva de distintos tipos:

En uno de ellos, la curva forma una campana de Gauss (azul), en la que a medida que se añade mayor cantidad de catalizador aumenta la velocidad de la reacción hasta un máximo y a partir de ahí disminuye, posiblemente porque toda la luz es absorbida por la capa más superficial de la reacción y no llega a las partículas que están más abajo.

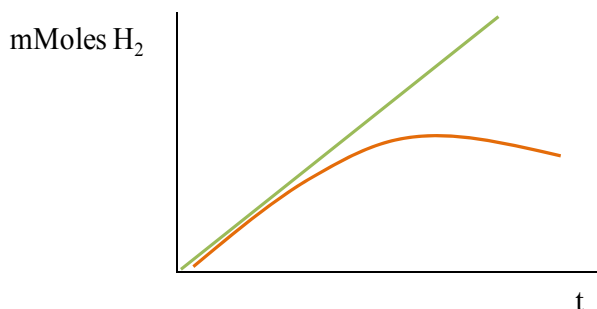


**Figura 143.** *Curvas de velocidad en función de la concentración de catalizador.*

El otro modelo que se observa (rosa) es que al aumentar la cantidad de catalizador, la velocidad aumenta hasta un máximo a partir del cual se mantiene constante. Esto puede deberse a que la mayor parte del catalizador que reacciona es lo que está en la superficie, cuando esta se satura ya no reacciona más.

El seguimiento de la reacción se realiza a través de cromatografía líquida (HPLC) en intervalos de tiempo estimados. Para ver lo que ocurre con el catalizador se representa en una gráfica los moles de hidrógeno frente al tiempo.

Si la gráfica es una función lineal de pendiente positiva (curva verde), el catalizador no se desactiva, si es una parábola (curva naranja), el catalizador va desactivándose con el paso del tiempo.



**Figura 144. Representación de la concentración de hidrógeno respecto al tiempo de reacción.**

Hasta el momento los trabajos que hay sobre este tema con zirconio en su mayoría utilizan óxido de zirconio como fotocatalizador. Respecto al fosfato de zirconio, se ha utilizado en algunas ocasiones pero nunca en su fase gamma, sino en forma alpha.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18														
H																	He														
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne														
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe														
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn														
<table border="1"> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> </table>																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																		

: d<sup>0</sup> ion
 : d<sup>10</sup> ion
 : Non-metal

i)

ii)

iii)

iv)

to construct crystal structure and energy structure  
to construct crystal structure but not energy structure  
to form impurity levels as dopants  
to be used for cocatalysts

**Figura 145. Elementos para la construcción de fotocatalizadores heterogéneos.**

Cuando el semiconductor que se utiliza tiene una energía interbandas muy grande hay que introducir niveles energéticos entre su banda de valencia y su

banda de conducción para reducir esta energía y favorecer la promoción de los electrones. Para introducir estos niveles pueden llevarse a cabo varias estrategias.

La primera de ellas consiste en el dopaje del semiconductor deseado; otra puede ser la introducción de colorantes orgánicos y la más interesante sería la introducción de partículas metálicas que actúan como centros reactivos.<sup>158</sup>

#### *Dopaje aniónico o catiónico*

La sustitución de iones (aniones o cationes) en la estructura cristalina de un semiconductor crea niveles de energía dentro de su ancho de banda y lo que facilita la absorción de la luz visible. Generalmente el reemplazo de aniones genera menos centros de recombinación que el dopaje catiónico, por lo que es más efectivo que éste para mejorar la actividad catalítica.

En el caso de la fase  $\gamma$ -ZrP se han reemplazado cationes, preparando materiales intercambiados con litio cesio, plata, cobre, plata y hierro, pero desafortunadamente las medidas de la energía interbandas de estos materiales no lograron mejorar las obtenidas inicialmente.

Además se han llevado a cabo procesos de dopaje de la misma obteniéndose materiales algunos de los cuales han sido estudiados como fotocatalizadores en procesos de fotólisis del agua se muestran en la Figura 148.

#### *Quimisorción o fisisorción de pigmentos*

---

<sup>158</sup> Corredor-Rojas L.M., "Review of Photocatalytic Materials for Hydrogen Production from H<sub>2</sub>S". *Ing. Univ.*, **2011**, 15(1).

Este proceso corresponde a una fotorreacción catalizada en la que se produce la fotosensibilización del semiconductor a través de una molécula orgánica adsorbida en él. La luz incide en el material y el pigmento absorbe un fotón de radiación menos energética que la requerida para excitar al semiconductor, por lo que genera la transición de un electrón que pasa del pigmento hacia la banda de conducción del semiconductor, que lo cede posteriormente a la especie oxidante del electrolito.

Por ello se lleva a cabo la intercalación de complejos de rutenio como las diadas orgánicas utilizadas en DSSC que actuarán de colorantes. Se obtienen materiales con las diadas introducidas tanto en la fase  $\gamma$ -ZrP como en distintos materiales intercambiados con otros elementos y sus medidas se representan en la Figura 146.

#### *Sistema de semiconductores acoplados*

Son conjuntos formados por dos tipos de semiconductores acoplados. Uno de ellos tiene un amplio ancho de banda, es decir absorbe luz ultravioleta, y el otro tiene un ancho de banda estrecho y absorbe luz visible. Para que el sistema funcione, el nivel de la banda de conducción del semiconductor que absorbe en el visible debe ser más negativo que el del otro. De esta forma, los electrones podrán saltar al otro semiconductor e incrementar la capacidad de absorción del sistema. Estos sistemas de semiconductores combinados también se utilizan para intentar reducir las reacciones de recombinación.

Todos los materiales analizados mediante técnicas de fotólisis del agua se hicieron en colaboración con el grupo del prof. Hermenegildo García. La colaboración consistió en la preparación de los materiales en la Universidad Autónoma de Madrid y su posterior medida en el Instituto de Tecnología Química por este grupo.

Hasta el momento se han realizado algunos ensayos con la fase  $\gamma$ -ZrP nativa, dopada con selenio y dopada con hafnio en distintas concentraciones y cuyos datos no se muestran en esta memoria debido a su escasa relevancia. Hay que señalar que sí se ha observado que el material que peores resultados da es el de selenio y los mejores resultados son los obtenidos con la fase  $\gamma$ -ZrP.

En primer lugar se hizo una primera medida aproximada con fase  $\gamma$ -ZrP nativa. Los resultados obtenidos no eran especialmente relevantes. Con el objetivo de mejorar estas medidas se llevó a cabo la deposición de metales en el fosfato de zirconio.

La deposición de metales se realiza mediante el método de precipitación reducción. Este método consiste en preparar una disolución acuosa del cloroderivado del metal de concentración variable según la cantidad que se quiera depositar. Posteriormente se ajusta esta disolución a un pH comprendido entre 5-10. En esa disolución se añade el material sobre el que se va a depositar, que en este caso es la fase  $\gamma$ -ZrP y se vuelve a equilibrar el pH. Se deja en agitación durante un tiempo, se filtra y se lava con agua MilliQ Q. El principal problema encontrado es que la fase  $\gamma$ -ZrP tiene un pH ácido por lo que al añadirla sobre la disolución del cloroderivado del metal el pH variaba notablemente y se estabilizaba siempre en un valor de 4.

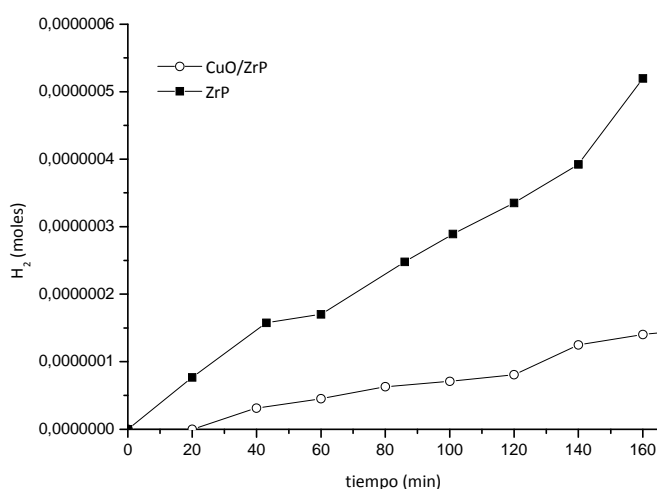
Posteriormente se reduce el material en  $H_2$  a una cierta temperatura. En el caso del oro, se pone a 300°C, pero puede hacerse a diferentes temperaturas obteniéndose grados de reducción y tamaños distintos.

En el caso del cobre se ha seguido un método muy similar solo que se ha utilizado una mezcla de agua y acetona al 50% para conseguir que la fase  $\gamma$ -ZrP estuviese exfoliada. Se ha reducido a 100°C, aunque quizá no sea suficiente para

activar el hidrógeno sobre el cobre y que sólo se haya reducido parcialmente por efecto térmico.

Además, las partículas de cobre metálico se oxidan rápidamente al aire, lo que se traduce en un cambio de color al sacarlas de atmósfera inerte. De esta forma, lo que realmente se obtiene son partículas de CuO que dan un color azul sobre materiales blancos. En nuestro caso, después del proceso de reducción el material tomó un color azulado.

Se han hecho medidas comparando la fase  $\gamma$ -ZrP nativa con la fase  $\gamma$ -ZrP con cobre depositado por el método anterior.



**Figura 146.** Generación de hidrógeno frente al tiempo utilizado como fotocatalizadores la fase  $\gamma$ -ZrP nativa y con cobre depositado.

En la gráfica puede observarse cómo en ambos casos la generación de hidrógeno no es muy grande, aunque es notablemente superior en el caso de la fase  $\gamma$ -ZrP nativa sin deposición de cobre. Además, a la vista de la gráfica, podría afirmarse que el catalizador no se desactiva puesto que sigue prácticamente una relación lineal aumentando los moles de hidrógeno generado al aumentar el tiempo.

Por otra parte, a partir de los materiales que incorporaban diadas orgánicas y habían sido preparados anteriormente para su utilización en células solares sensibilizadas por colorante se intentan hacer medidas para observar la mejora de los resultados al introducir el colorante.

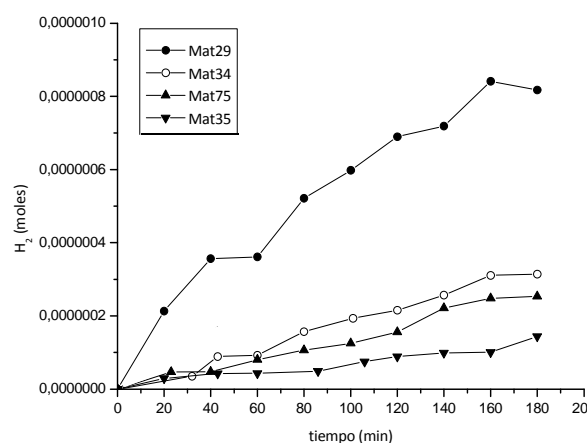
Como se ha explicado anteriormente el responsable de la absorción sería el pigmento, que posteriormente generaría la transición de un electrón desde el pigmento hacia la banda de conducción del semiconductor, que lo cede posteriormente a la especie oxidante del electrolito.

Los distintos materiales utilizados se representan en la Tabla 28:

**Tabla 28. Materiales con colorantes utilizados en medidas de fotólisis del agua.**

Material	Complejo
<b>M29</b>	$\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{C}_1\text{V})$
<b>M34</b>	$\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{C}_4\text{V})_2$
<b>M35</b>	$\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{C}_{11}\text{V})$
<b>M75<sup>a</sup></b>	$\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{CO}_2\text{H})_2$

<sup>a</sup>. El complejo de rutenio utilizado contiene dos bipyridinas y una dicarboxibipiridina.

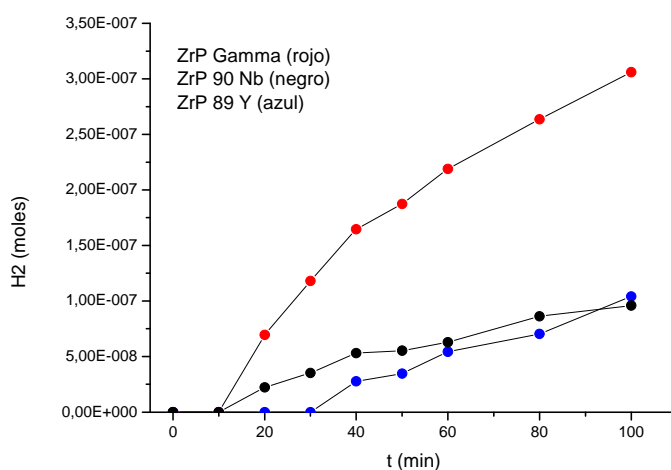


**Figura 147. Generación de hidrógeno frente al tiempo utilizado como fotocatalizadores la fase  $\gamma$ -ZrP con distintos complejos de rutenio intercalados.**

En la gráfica puede observarse como se produce una mejora significativa de los resultados al introducir entre las láminas el colorante orgánico formado por la diada  $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{C}_1\text{V})$

Conviene recordar que este material es el que incorpora la diada orgánica formada por un complejo de rutenio y un viológeno separados por un solo metileno. El resto de materiales son los que corresponden a un complejo de rutenio con dos viológenos unidos por cuatro metilenos (material **34**), un análogo del material **29** pero con el viológeno unido mediante una cadena de once metilenos (material **35**) y un análogo del complejo de Rutenio trisbipiridilo pero con grupos carboxilato (material **75**).

Finalmente se han hecho medidas con dos de los primeros materiales que se intentaron preparar mediante dopajes de itrio y niobio en la misma proporción teórica.



**Figura 148.** Generación de hidrógeno frente al tiempo utilizado como fotocatalizadores la fase  $\gamma$ -ZrP y dos derivados dopados con niobio e itrio.

Los materiales **89** y **90** fueron preparados y medidos como fotocatalizadores antes de encontrar la forma definitiva de dopar la fase  $\gamma$ -ZrP con niobio mediante  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . A la vista de la gráfica puede concluirse que los



resultados obtenidos son peores que los conseguidos a partir de la fase  $\gamma$ -ZrP nativa, pero el objetivo final consistía en medir los materiales **114** y **118** con un dopaje en niobio del 4.5 y 7.7% respectivamente que a falta de tiempo no pudo ser realizado.



# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## CAPÍTULO 6:

### ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DEL FOSFATO DE ZIRCONIO

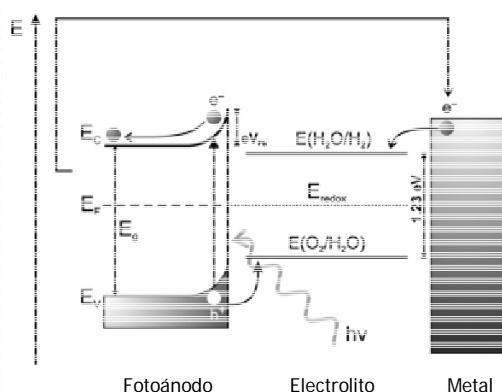


DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LA FASE  $\gamma$ -ZrP

En los últimos años se ha investigado mucho en diversos semiconductores para su aplicación tanto en dispositivos fotovoltaicos como en otros procesos energéticamente sostenibles. Habitualmente se ha utilizado el  $\text{TiO}_2$  como fotoánodo debido a sus propiedades semiconductoras. Uno de los objetivos principales de esta tesis es el estudio de la fase  $\gamma$ -ZrP y sus propiedades semiconductoras.

La fase  $\gamma$ -ZrP se caracteriza principalmente por ser una matriz laminar, muy estable y fácil de sintetizar que puede modificar sus propiedades según la molécula orgánica que albergue. Recientemente se ha demostrado su carácter semiconductor.<sup>159</sup> Estas medidas han sido realizadas en el Instituto de Tecnología Química de Valencia.

Las características de los semiconductores vienen determinadas por su estructura electrónica. Esta estructura electrónica de las bandas puede determinarse mediante métodos electro y fotoquímicos.

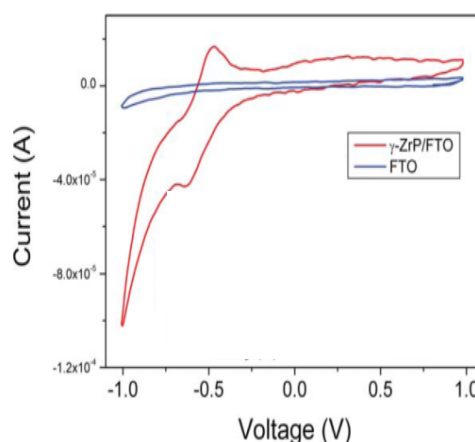


**Figura 149.** Diagrama de energías de un típico sistema utilizado en la fotólisis del agua, formado por un fotoánodo semiconductor, un electrolito líquido y un cátodo metálico. Se muestra el flat band potential ( $V_{fb}$ ) y la energía interbanda ( $E_g$ ). También se muestra los niveles de energía correspondientes a las reacciones redox del agua ( $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ) y ( $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) y las bandas de conducción y de valencia.

<sup>159</sup> Atienzar P., de Victoria-Rodríguez M., Juanes O., Rodríguez-Ubis J.C. Brunet E., García H., "Layered  $\gamma$ -Zirconium Phosphate as novel semiconductor for dye sensitized solar cells: Improvement of photovoltaic efficiency by intercalation of a ruthenium complex-viologen dyad" *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*, 4718-4726.

Entre los métodos electroquímicos utilizados para caracterizar la estructura electrónica de las bandas de la fase  $\gamma$ -ZrP se encuentra la voltametría cíclica o las medidas de espectroscopia de impedancia.

La voltametría cíclica da un valor de los picos catódicos y anódicos del semiconductor (Figura 150). En nuestro caso, la voltametría se lleva a cabo soportando la fase  $\gamma$ -ZrP sobre un FTO, y utilizando un FTO limpio como referencia. Las medidas se realizan en una disolución de  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo, observándose un pico de reducción a -0.6 V.



**Figura 150.** Voltametría cíclica de la fase  $\gamma$ -ZrP soportada sobre un FTO y FTO de referencia.

Por otra parte, la espectroscopia de impedancia es un método electroquímico en el que se aplica un potencial a un electrodo y se mide su respuesta en corriente a diferentes respuestas.

De la espectroscopia de impedancia se puede obtener la capacitancia (C) total de la interfaz sólido-electrolito y representar el gráfico de Mott-Schottky<sup>160</sup> como  $C^{-2}$  en función del potencial aplicado.

$$C^{-2} = \frac{2(V_{fb} - V)}{q\epsilon\epsilon_0 N}$$

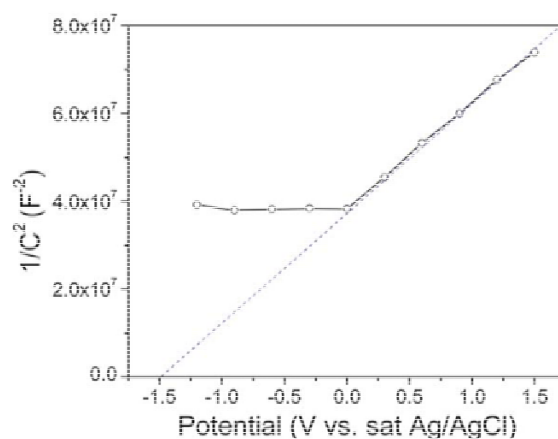
**Ecuación 5. Mott-Schottky**

<sup>160</sup> Boix P. P., Wienk M. M.; Janssen R. A. J., Garcia-Belmonte G., "Open-circuit voltage limitation in low-bandgap diketopyrrolopyrrole-based polymer solar cells processed from different solvents", *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115(30), 15075-15080.

El gráfico de Mott-Schottky obtenido da diversos tipos de información. Por un lado, la pendiente de la recta da una idea de la densidad de donadores, para determinar si el semiconductor es de tipo  $p$ , si la pendiente es negativa, o  $n$  si la pendiente es positiva. Por otro lado, de la intersección del gráfico representado con el eje de las abscisas se obtiene un valor de potencial que corresponde al valor de potencial de banda plana (flatband potential o flatband voltage).<sup>96,161</sup>

El potencial de banda plana, es el valor del voltaje al cual no hay carga eléctrica en el semiconductor, y que coincide con la energía de Fermi. Como se explicó anteriormente, en un semiconductor tipo  $n$ , la energía de Fermi, se sitúa por debajo y muy próxima a la banda de conducción del semiconductor, por lo que la determinación del potencial de banda plana, daría una idea muy aproximada de la situación de la banda de conducción del semiconductor.

**Figura 151.** Gráfico de Mott-Schottky de  $\gamma$ -ZrP registrado a 10kHz en una disolución 0.1M de LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo seco.



Las medidas de Mott Schottky de la fase  $\gamma$ -ZrP se llevaron a cabo mediante una película fina de este material soportada en un electrodo FTO a 10kHz (Figura 151). Los resultados obtenidos del electrodo sumergido en

<sup>161</sup> Sakai N., Ebina Y., Takada K., and Sasaki T., "Electronic Band Structure of Titania Semiconductor Nanosheets Revealed by Electrochemical and Photoelectrochemical Studies" *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126 (18), 5851-5858.

acetonitrilo seco utilizando  $\text{LiClO}_4$  como electrolito muestran el comportamiento típico de un semiconductor de tipo “n”.

De la intersección del ajuste lineal de la gráfica a voltajes altos con el eje de las abscisas, se puede obtener el valor del potencial de banda plana de -1.3 V.

Hay que señalar que el potencial de banda plana de la fase  $\gamma\text{-ZrP}$  (-1.3 V) es mucho más negativo que el pico de reducción observado en la voltametría cíclica (-0.6 V), ya se explicó anteriormente que por esta razón puede deducirse que el proceso electroquímico que se lleva a cabo en el caso de los dispositivos solares no se corresponde con el llenado de la banda de conducción de la fase  $\gamma\text{-ZrP}$  sino con el llenado de un estado electrónico intermedio.

Además de los métodos electroquímicos llevados a cabo para determinar la estructura electrónica de nuestra matriz inorgánica semiconductor se ha realizado experimentos fotoquímicos, como las medidas de fotocorriente o reflectancia difusa.

Cuando un fotón con energía suficiente impacta sobre la superficie del material, arranca un electrón que es acelerado desde el ánodo hasta el cátodo generando una corriente proporcional a los fotones incidentes. Este proceso se conoce como fotocorriente.

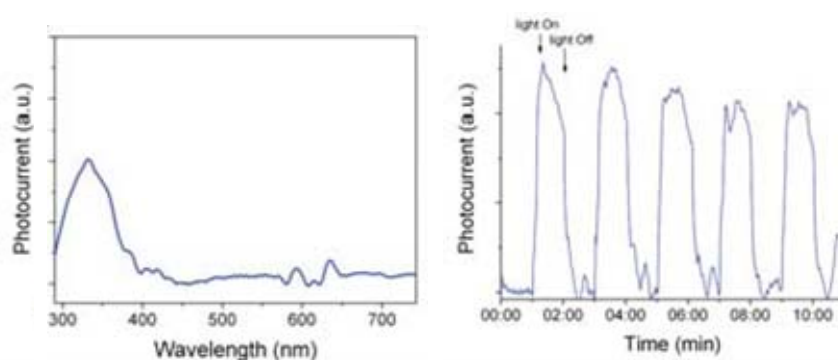
El espectro de fotocorriente registra la intensidad de corriente generada por el material cuando se le irradia con distintas radiaciones monocromáticas; de esta forma puede observarse a qué longitud de onda es activo ese material.

El estudio de la fotocorriente se ha realizado soportando películas finas de  $\gamma\text{-ZrP}$  sobre un FTO y se ha sometido a un potencial de polarización de 0 V



mientras se iluminaba el electrodo con una radiación monocromática de 300 nm. Se ha medido una fotocorriente de unos 0.5  $\mu\text{A}$ .

Como puede observarse en la Figura 152, cuando se ilumina el dispositivo se produce un aumento de la fotocorriente que tarda algo más de un minuto en alcanzar el valor máximo. Del mismo modo, esta fotocorriente desaparece en oscuridad y se recupera nuevamente cuando se vuelve a iluminar.



**Figura 152.** *Izquierda, espectro de fotocorriente en función de la longitud de onda con un potencial de oxidación de 0V. Derecha, espectro de fotocorriente en función del tiempo durante repetidos ciclos con iluminación y sin ella con radiación monocromática de 300nm de longitud de onda.*

Cuando se llevan a cabo ciclos repetitivos de iluminación y oscuridad, se observa una cierta disminución de la intensidad máxima de la fotocorriente. La generación de fotocorriente refuerza el carácter semiconductor de la fase  $\gamma$ -ZrP.

#### 4.5. Medidas de la energía interbandas mediante métodos ópticos

Otro de los métodos empleados para afinar la estructura electrónica de la fase  $\gamma$ -ZrP son las medidas de reflectancia difusa que darán una idea de la energía interbandas del semiconductor.

El valor de la energía interbandas de la fase  $\gamma$ -ZrP obtenido mediante cálculos teóricos es de 6.46 eV.

Las medidas potenciométricas son complicadas pues se basan en la deposición de una película delgada mediante técnicas de doctor blade, que luego se sumerge en una disolución y se mide con unos electrodos el paso de corriente. Esta película puede desprenderse fácilmente al ser sumergida dentro de la disolución. Por ello se han intentado otras técnicas.

En este caso se han hecho las medidas de la energía interbandas mediante métodos ópticos. Como se explicó con detalle en la introducción, la energía interbandas óptica del semiconductor puede determinarse mediante su espectro de absorción óptica.

Con el fin de determinar la fiabilidad de la técnica, se hace una medida de un compuesto cuya energía interbandas es conocida. Se elige el óxido de cobre (I) o  $\text{Cu}_2\text{O}$  que tiene un valor de 2.1 eV. Se realizan las medidas de reflectancia de la muestra y de KM (Kubelka-Munk) y se representa su cuadrado frente a la energía obteniéndose unos gráficos (Gráfico de Tauc) como los representados en la Figura 153 que muestran un valor experimental de 2.03eV.

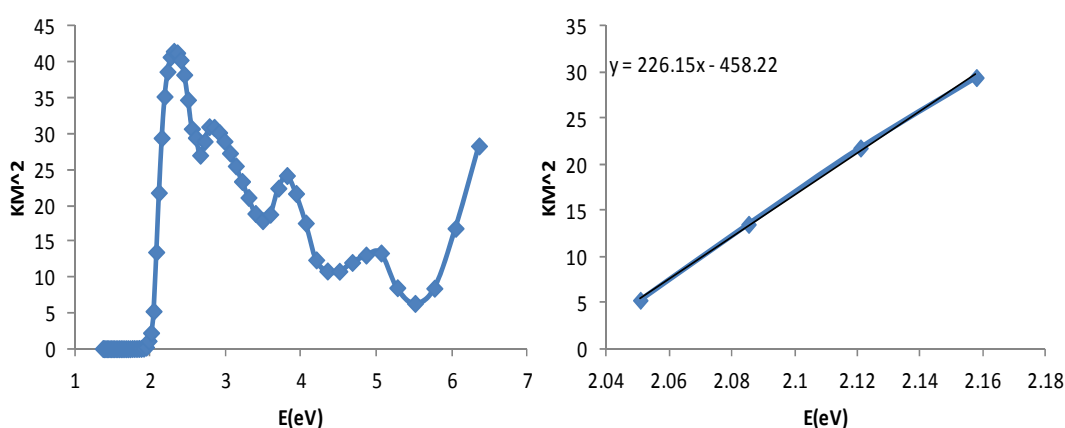


Figura 153. Representación de  $(KM)^2$  vs  $E$ .

Estas medidas ponen de manifiesto que la técnica se aproxima muy bien a los datos reales de este semiconductor. Por ello, se llevan a cabo las medidas de la fase  $\gamma$ -ZrP y de todos los materiales preparados a partir de ella.

De las medidas de la fase  $\gamma$ -ZrP puede deducirse que su energía interbandas es de unos 6.22 eV, dato que se aproxima muy bien al obtenido mediante cálculos teóricos que correspondía a 6.46 eV.

De todos los materiales dopados preparados y medidos sólo se observaron ciertas mejoras significativas que se representan en la Figura 155 y Figura 156.

En primer lugar, se hace la representación del fosfato de niobio, obteniéndose un gráfico que presenta un valor aproximado de la energía interbandas de 4.1 eV.

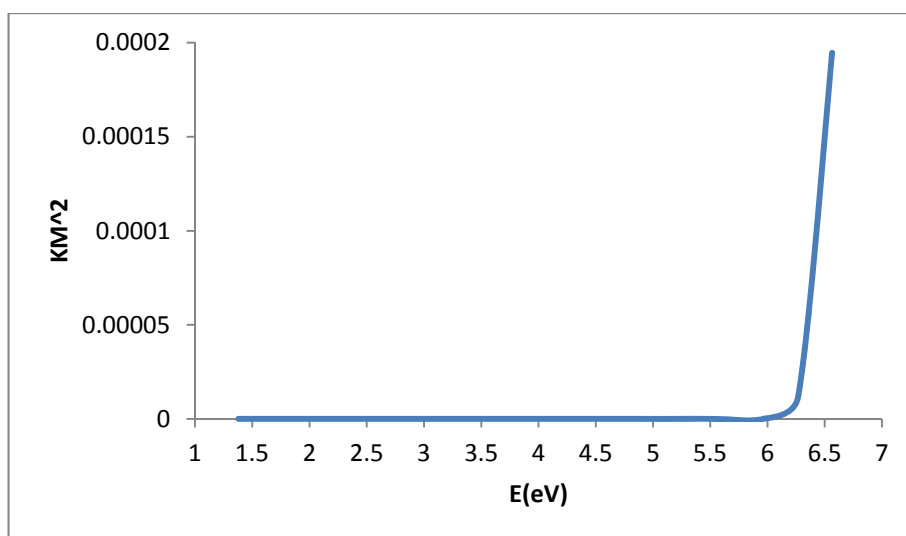


Figura 154. Representación de  $(KM)^2$  vs  $E$  de la fase  $\gamma$ -ZrP.

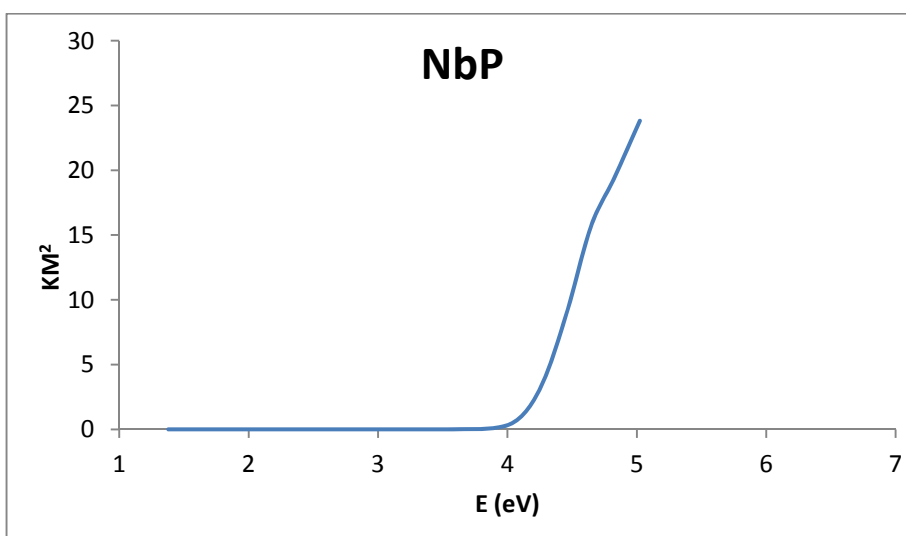
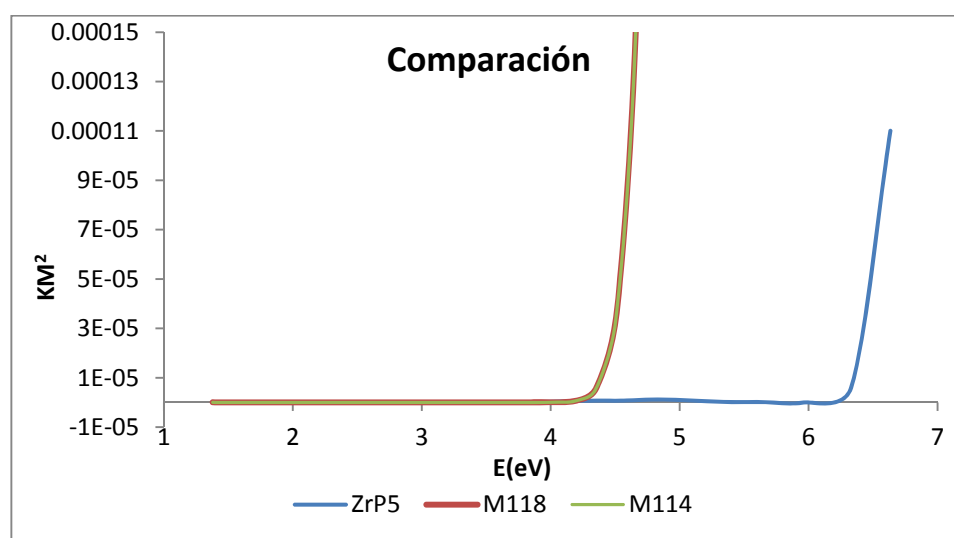


Figura 155. Representación de  $(KM)^2$  vs  $E$  del NbP.

Por otra parte, se representan los materiales **114** y **118** dopados con niobio. Conviene recordar que estos materiales están basados en la fase  $\gamma$ -ZrP. Son fases en las que se han introducido niobio (4.5 y 7.4% respectivamente) pero que conservan intacta su estructura laminar y con un alto grado de cristalinidad.



**Figura 156.** Representación de  $(KM)^2$  vs  $E$  de la fase  $\gamma$ -ZrP, material 118 y material 114.

En el gráfico se observa claramente cómo produce una reducción de su energía interbandas que pasa de ser 6.2 eV a unos 4.5 eV, lo que supone una reducción de casi 2 eV, que se mantiene un poco por encima de la energía interbandas del fosfato de niobio.

De esta forma se pone de manifiesto que se han logrado preparar materiales basados en la fase  $\gamma$ -ZrP dopados con niobio en su estructura y cuya

---

energía interbandas es experimentalmente del orden de 2eV menor que la de la propia fase  $\gamma$ -**ZrP** nativa.

## CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DE FUTURO





## Conclusiones

La principal virtud de este proyecto es su índole altamente multidisciplinar, que nos ha permitido integrar la síntesis orgánica convencional en la preparación y caracterización de materiales laminares organo-inorgánicos, y llevar a cabo las medidas químico-físicas apropiadas para determinar los parámetros característicos de estas sustancias complejas como dispositivos fotovoltaicos.

Los logros principales obtenidos con el trabajo expuesto en la presente memoria son los siguientes:

- Se han establecido por primera vez protocolos de preparación de la fase gamma del fosfato de zirconio y de la intercalación de aminas simples mediante métodos de microondas con el consiguiente ahorro temporal y económico.
- Se han sintetizado y caracterizado diadas y triadas derivadas de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  y viológenos
- Las diadas y triadas se han intercalado en la fase gamma del fosfato de zirconio dando lugar a materiales laminares organo-inorgánicos que se han caracterizado mediante RMN de sólidos, difracción de rayos x de polvo, análisis elemental, termogravimetría y TXRF, como técnicas principales.
- Se han realizado modelos moleculares, basados en los datos experimentales pertinentes.
- Los materiales así obtenidos se han estudiado como dispositivos fotovoltaicos y en la fotólisis del agua.
- Desgraciadamente las eficiencias están lejos todavía de las logradas con los materiales basados en  $\text{TiO}_2$ .

- Las diversas medidas realizadas en los dispositivos fotovoltaicos no ha permitido proponer mecanismos electrónicos de funcionamiento en el que el carácter semiconductor del fosfato de zirconio se ha hecho evidente por primera vez.
- La energía interbandas del fosfato de zirconio se ha medido y resulta ser relativamente grande (6.2 eV).
- Con el fin de reducir esa energía se han llevado a cabo reacciones para incorporar a la red laminar otros metales, como el Y y el Nb.
- Los materiales con dopajes entre el 4.5 y 7.7% de Nb han mostrado valores de energía interbandas de 4.5 eV, casi 2 eV menos que el fosfato de zirconio original.
- Se ha intercalado con éxito la diada que mejor resultados no has dado, entre las láminas de la fase gamma del fosfato de zirconio dopada con Nb.
- Se han realizado medidas preliminares de estos materiales como dispositivos fotovoltaicos. Desgraciadamente los resultados obtenidos hasta el momento no permiten observar mejoras en la eficiencia.

### **Perspectivas de futuro**

Las conclusiones obtenidas nos hacen proponer actividades futuras en los aspectos siguientes:

- Preparación de diadas y triadas con otros elementos fotosensibles cuyo espectro de absorción coincida con la emisión solar.
- Preparación de materiales organo-inorgánicos basados en otras estructuras laminares como por ejemplo el fosfato de titanio
- Preparación de estructuras laminares conteniendo dos o más metales para disminuir la energía interbandas.

## PARTE EXPERIMENTAL



## **Materiales y métodos generales**

### **Disolventes y reactivos**

Todos los disolventes anhidros se secan mediante el uso de un tamiz molecular determinado activado en el microondas durante 1 minuto a máxima potencia (2 veces) y secado posteriormente en la línea.<sup>162</sup>

La mayoría de los reactivos empleados, así como los reactivos iniciales son productos comerciales suministrados por Aldrich, Fluka o Acros.

### **Cromatografía**

El seguimiento de la mayoría de las reacciones se efectúa por cromatografía en capa fina utilizando cromatofolios de gel de sílice de 0,2 mm de espesor (Machery-Nagel). Las cromatografías en columna se realizan sobre gel de sílice (Scharlau, 0.04-0.06mm for flash chromatography 230-400 mesh ASTM). El eluyente utilizado se indica en cada caso, estando las proporciones relativas de los disolventes en volumen/volumen.

### **Resonancia Magnética Nuclear**

Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN se registran en los equipos Bruker AV-300 y Bruker AVII-300 a temperatura ambiente. Los valores de los desplazamientos químicos se expresan en unidades  $\delta$  (partes por millón) relativas a la señal del tetrametilsilano (TMS), que se utiliza como referencia interna en  $^1\text{H}$ -RMN, o la señal del cloroformo deuterado a 77,0 ppm en  $^{13}\text{C}$ -RMN. Los espectros de  $^{31}\text{P}$ -RMN se realizan en el equipo Bruker AVII-300. Los espectros de resonancia

---

<sup>162</sup> Perrin, D.D.; Perrin D.R., *Purification of Laboratory Chemicals*, Ed. Pergamon Press, 2ª Edition, **1989**.

magnética nuclear en estado sólido se realizaron en un equipo Bruker AV-400WB en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIdI).

### **Análisis Elemental**

Los análisis elementales se realizan con un analizador elemental LECO CHNS-932 en el SIdI, UAM. Los datos vienen expresados en tanto por ciento.

### **Infrarrojo**

Los espectros de infrarrojo se realizan en un equipo Bruker Vector 22 en las condiciones indicadas en cada caso. Las frecuencias de los máximos de absorción ( $\nu$ ) vienen expresadas en  $\text{cm}^{-1}$ .

### **Difracción de rayos X**

Los espectros de difracción de rayos X en polvo se realizan a temperatura ambiente en un difractómetro PANalytical X'Pert PRO Detector X'celerator con radiación  $\text{CuK}\alpha$  y filtro de Ni (40kV, 30mA) en el SIdI, UAM.

### **Análisis termogravimétrico**

Los análisis termogravimétricos (TGA) se han realizado en un equipo TA instrument TGA Q 500 con una velocidad de calefacción de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Las curvas DTG se han calculado en el mismo equipo. Se han realizado en el SIdI, UAM.

### **Masas**

Los espectros de masas se llevaron a cabo mediante distintas técnicas como FAB (Fast atom bombardment), EI (Electronic Impact) y MALDI. Las dos primeras se realizan en un espectrómetro VG AutoSpec en el SIdI, UAM, empleando como

matriz alcohol m-nitrobencílico. La tercera en un espectrómetro Analizador Applied Biosystems 4700 Proteomics, que utiliza PEGNa 400 como referencia interna y DHB (ácido 2,5-dihidroxibenzoico) como matriz interna.

### **TXRF**

Los análisis de fluorescencia de rayos X por reflexión total se llevaron a cabo utilizando un método de sólido directo en un espectrómetro TXRF 8030CAtomika-FEI equipado con un tubo de rayos X de 3kW con una aleación de ánodo de Mo/W con un monocromador multicapa doble ajustado para obtener una energía de excitación de 17.4keV (Mo-Ka) para el fósforo y de 35eV (W35) para la evaluación del Zr y Cl.

Las medidas se llevaron a cabo trabajando a 50kV y la intensidad ajustada automáticamente para que la velocidad de conteo fuese de 8500cps. Se utilizó una adquisición fija de 500s.

### **Microscopía electrónica de barrido**

Las imágenes obtenidas en el SIDI mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) se han llevado a cabo en un microscopio electrónico de barrido *Hitachi S-3000N*, acoplado a un analizador por energía dispersiva de Rayos X de Oxford Instruments, modelo INCAx-sight. La preparación de las muestras consiste en la deposición sobre un porta especial con una superficie de polímero adherente. Posteriormente se procede a la metalación de las muestras con Au para evitar su recalentamiento tras el bombardeo de electrones. La cantidad de muestra necesaria no excede los 10 mg y aunque la técnica no es destructiva, no se recupera el material debido a su metalación con oro.

## **Reflectancia Difusa**

Las medidas de reflectancia difusa se hicieron en un espectrofotómetro JASCO V600 con una esfera integradora ISV-722-UV/Vis 60 mm equipada con un fotomultiplicador Hamamatsu R928 y un filtro de fluorescencia V300.

La esfera interior estaba recubierta con sulfato de Bario con placas de Spectralon que exhiben una reflectancia cercana a la unidad en el rango de longitudes de onda de interés. El ángulo de incidencia a la superficie de reflexión fue de  $0^\circ$  y la longitud de la trayectoria de la luz elegida de 5 mm. La muestra en polvo se instaló en un soporte de polvo PSH-001 muestra que está siendo el tamaño de área de muestra de 16 mm de diámetro y 1 mm de espesor.

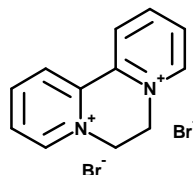


## Procedimientos de síntesis y caracterización de productos.

### Síntesis de las moléculas orgánicas

#### Síntesis de los viológenos

##### Dibromuro de 1,1'-Etilen-2,2'-dipiridilio: DIQUAT (D)



En un tubo sellado se introduce la 2,2'-bipiridina (1 g, 6.4 mmol) y 10 mL de 1,2-dibromoetano y la reacción se agita a 140°C. Después de 48 h se filtra el sólido y se lava con 25 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> frío obteniéndose un sólido amarillo que es el producto deseado. Se obtienen 1.7 g (5.0 mmol)

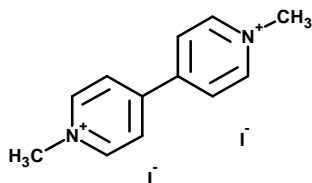
**Rdto. :** 78%

**Masas:** ESI+ 92.05 (M-2Br), ESI- 78.9(Br-)

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, D<sub>2</sub>O) δ (ppm):** 9.19 (d, *J*= 5.6 Hz, 2H), 8.96 (d, *J*= 7.7 Hz, 2H), 8.88 (t, *J*= 7.4 Hz), 8.35 (t, *J*= 6.4 Hz, 2H), 5.3 (s, 4H).

**<sup>13</sup>C-RMN (75.5 MHz, D<sub>2</sub>O) δ (ppm):** δ 148.4, 147.2, 139.7, 130.8, 128.5, 52.5.

Análisis Elemental	%C	%H	%N
Experimental	40.47	3.87	7.85
Calculado	40.41	3.79	7.85
<b>Fórmula</b>	<b>(C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>).0,7H<sub>2</sub>O</b>		

**Diioduro de 1,1'-Dimetil-4, 4'-dipiridilio: PARAQUAT (P)**

En un tubo sellado se introduce la 4, 4'-bipiridina (1 g, 6.4 mmol) y MeI (10 mL) y se agita a temperatura ambiente. Después de 12 h, el sólido resultante se filtra y se lava con 25 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> frío para obtener un sólido rojo que es el compuesto deseado. Se obtienen 1.7 g (4.0 mmol).

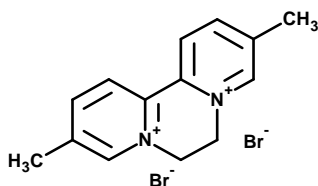
**Rdto. :** 62%

**Masas** ESI+ 92.06 (M-2I), ESI- 126.9(I-)

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, D<sub>2</sub>O) δ (ppm):** 9.12 (d, *J*= 7.0 Hz, 4H), 8.60 (d, *J*= 6.5 Hz, 4H), 4.57 (s, 6H).

**<sup>13</sup>C-RMN (75.5 MHz, D<sub>2</sub>O) δ (ppm):** 148.98, 146.3, 126.8, 48.

<b>Análisis Elemental</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
Experimental	32.91	3.15	6.35
Calculado	32.75	3.21	6.37
<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub></b>		

**Dibromuro de 3,10-dimetil-6,7-dihidrodipirido[1,2-*a*:2',1'-*c*] pirazinio: METILDIQUAT (MD)**

En un tubo sellado se introduce la 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina (1 g, 5.42 mmol) y 16 mL de 1,2-dibromoetano y la reacción se agita a 140°C. Después de 12 h se filtra el sólido y se lava con 25 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> frío obteniéndose un sólido amarillo que es el producto deseado. Se obtienen 1.8 g (4.84 mmol).

**Rdto. :** 90%

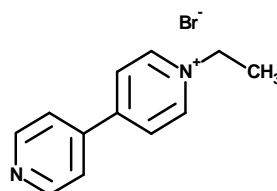
**Masas:** ESI+ 106.06 (M-2Br), ESI- 78.9(Br-)

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, D<sub>2</sub>O) δ (ppm):** 9.05 (m, 2H), 8.80 (d, *J*= 8.55 Hz, 2H), 8.70 (dd, *J*= 8.55, 1.09Hz, 2H), 5.28 (s, 4H), 2.69 (s, 6H).

**<sup>13</sup>C-RMN (75.5 MHz, D<sub>2</sub>O) δ (ppm):** 18.10, 52.29, 127.20, 137.18, 143.18, 146.56, 148.38.

Análisis Elemental	%C	%H	%N
Experimental	43.39	4.88	7.16
Calculado	43.10	4.65	7.18
<b>Fórmula</b>	<b>(C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>).H<sub>2</sub>O</b>		

### Bromuro de 1-etil-4-piridin-4-ilpiridinio (9)



En un tubo sellado se mezclan 5 g (32,0 mmol) de 4,4'-bipiridina y 26 mL (0,35 mol) de bromuro de etilo. Tras agitar durante cinco días la mezcla de reacción se filtra el sólido obtenido y se lava con éter para eliminar el bromuro de etilo. Se lava también con acetona y tolueno para eliminar la bipiridina de partida. El sólido obtenido se trata con acetonitrilo para disolver el producto. Se elimina el

acetonitrilo a presión reducida obteniéndose 3.4 g (12.8 mmol) de un sólido blanco.

**Rdto. :** 40%

**Masas:** ESI+ 185.10 (M-Br), ESI- 78.9(Br-)

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm):** 9.15 (m, 2H), 8.82 (dd, *J* = 2.85, 4.60 Hz, 2H), 8.53 (m, 2H), 7.99 (dd, *J* = 1.53, 4.36 Hz, 2H), 4.75 (q, *J* = 7.46 Hz, 2H), 1.71 (t, *J* = 7.46 Hz, 3H);

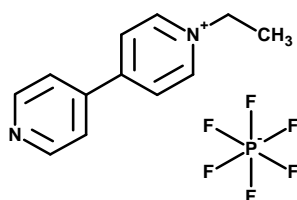
**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO) δ (ppm):** 9.31 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H), 8.84 (m, 2H), 8.65 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 8.05 (m, 4H), 4.71 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H) 1.57 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H)

**<sup>13</sup>C-RMN (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm):** 16.59, 58.21, 123.55, 127.21, 143.67, 146.28, 151.83, 155.10.

**<sup>13</sup>C-RMN (75 MHz, DMSO) δ (ppm):** 16.29, 55.89, 121.85, 125.31, 140.82, 145.09, 150.87, 152.08.

Análisis Elemental	%C	%H	%N
Experimental	51.31	5.17	9.91
Calculado	51.39	5.28	9.99
<b>Fórmula</b>	<b>(C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>BrN<sub>2</sub>).0,85H<sub>2</sub>O</b>		

#### Hexafluorofasfato de N-Etil-4-piridin-4-ilpiridinio (9-PF<sub>6</sub>)



Se disuelven 318 mg (1.19 mmol) de bromuro de 1-etil-4-piridin-4-ilpiridinio **9** en la mínima cantidad de agua destilada, y se añade gota a gota una solución saturada de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ . Se forma un precipitado que se filtra obteniéndose 349.7 mg (1.05 mmol), de un sólido blanco.

**Rdto. :** 89%

**Masas:** FB+ 185.1 (M-Br)

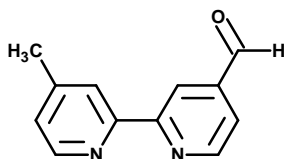
**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz, DMSO  $d_6$ )  $\delta$  (ppm):** 1.57 (t,  $J = 7.2\text{Hz}$ , 3H), 4.66 (q,  $J = 7.2\text{Hz}$ , 2H), 8.12 (dd,  $J = 4.82, 1.54\text{Hz}$ , 2H), 8.64 (d,  $J = 6.8\text{Hz}$ , 2H), 8.92 (d,  $J = 5.0, 1.7\text{Hz}$ , 2H), 9.25 (d,  $J = 6.8\text{Hz}$ , 2H).

**$^{13}\text{C}$ -RMN (75,5 MHz, DMSO  $d_6$ )  $\delta$  (ppm):** 16.26, 56.14, 121.97, 125.46, 141.03, 145.12, 151.00, 152.37

Análisis Elemental	%C	%H	%N
Experimental	36.05	3.21	7.18
Calculado	36.32	5.18	7.08
<b>Fórmula</b>	<b>(C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>).3,7H<sub>2</sub>O</b>		

## Síntesis de las bipyridinas y diadas

### 4'-metil-2,2'-bipiridina-4-carbaldehído (3)



Se disuelven 1,18 g (6,40 mmol) de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina en 70 mL de 1,4-dioxano. Tras la adición de 812 mg (7,32 mmol) de SeO<sub>2</sub> se calienta la mezcla de reacción a 110°C durante 24h. Se filtra en caliente para eliminar un sólido negro, se enfría y se filtra de nuevo; se obtiene un líquido amarillo. Al eliminar el 1,4-dioxano a presión reducida se obtiene un sólido naranja al que se añaden 20mL de acetato de etilo. Esta disolución se filtra de nuevo y se lava con (2x40) mL de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1M. Posteriormente se extrae con (3x40) mL de una disolución de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,3M. Se añade Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a la fase acuosa hasta alcanzar un pH de 10 y se vuelve a extraer con (5x40) mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; las fases orgánicas se juntan y se secan con MgSO<sub>4</sub>. Tras la eliminación del disolvente a presión reducida se obtienen 450 mg (2.2 mmol) del monoaldehído como sólido blanco.

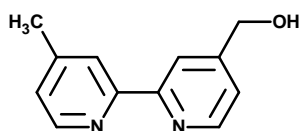
**Rdto. :** 35%

**Masas** FB+ 199.1(M+H)

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 2.46 (s, 3H), 7.19 (dd, *J* = 5.0, 1.5Hz, 1H), 7.71 (dd, *J* = 4.9, 1.6Hz, 1H), 8.28 (dd, *J* = 1.5, 0.7Hz, 1H), 8.58 (d, *J* = 5.1Hz, 1H), 8.83 (s, 1H), 8.89 (d, *J* = 4.9Hz, 1H), 10.17 (s, 1H).

**<sup>13</sup>C-RMN (75,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 21.22, 120.60, 121.43, 122.14, 125.40, 142.68, 148.59, 149.07, 150.31, 154.66, 158.19, 191.72

Análisis Elemental	%C	%H	%N
Experimental	72.72	5.08	14.13
Calculado	72.58	5.19	14.17
<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O</b>		

**(4'-metil-2,2'-bipiridin-4-il)metanol (4)**

Se disuelven 262,4 mg (1,32 mmol) del aldehído **3** en 9,4 mL de metanol y se enfría a 0°C. Se añade lentamente 95,9 mg (2,48 mmol) de NaBH<sub>4</sub> y se agita a 0°C durante 1 h y posteriormente 2 h más a temperatura ambiente. Se añade 1 mL de ácido acético glacial y se mantiene la agitación 30 min. El metanol se elimina a presión reducida y el residuo resultante se disuelve en 15 mL de agua destilada. El producto se extrae seis veces con 15 mL de éter etílico y se seca con MgSO<sub>4</sub>. El disolvente se elimina a presión reducida y se obtienen 189,9 mg (0,95 mmol) de alcohol como sólido rosa claro.

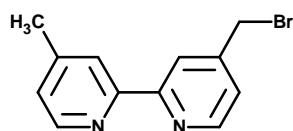
**Rdto. :** 72%

**Masas:** FB+ 201.1(M+H)

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 2.43 (s, 3H), 4.79 (s, 2H), 7.15 (dd, *J* = 4.9, 1.5Hz, 1H), 7.32 (m, 1H), 8.22 (d, *J* = 0.9Hz, 1H), 8.34 (d, *J* = 1.0Hz, 1H), 8.52 (d, *J* = 5.1Hz, 1H), 8.63 (d, *J* = 4.8Hz, 1H).

**<sup>13</sup>C-RMN (75,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 21.20, 63.63, 118.69, 121.16, 122.25, 124.85, 148.55, 148.74, 149.26, 151.25, 155.65, 156.09

<b>Análisis Elemental</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
Experimental	71.98	6.04	13.99
Calculado	71.88	6.10	14.00
<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O</b>		

**4-bromometil-4'-metil-2,2'-bipiridina (5<sub>1</sub>)**

Se disuelven 175,4 mg (0,88 mmol) del alcohol de partida (**4**) en 10,1 mL de acetonitrilo y se calienta a 90°C. Se añade 120 µL (1,28 mmol) de PBr<sub>3</sub> gota a gota con ayuda de un perfusor y se mantiene a reflujo durante 3,5 h. Se enfría a temperatura ambiente y se añaden 10 mL de una disolución al 10% de NaHCO<sub>3</sub>. Posteriormente, se extrae con diclorometano (4x25) mL y se seca con MgSO<sub>4</sub>. Tras eliminar el disolvente se obtienen 129,6 mg (0,49 mmol) de un sólido rosa claro.

**Rdto.** : 56%

**Masas:** FB+ 263(M+H)

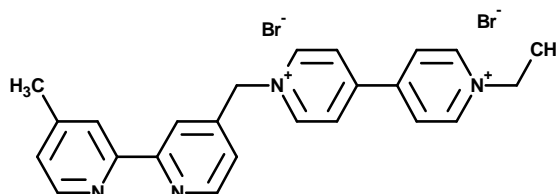
**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 2.42 (s, 3H), 4.46 (s, 2H), 7.15 (d, *J* = 4.5Hz, 1H), 7.33 (d, *J* = 4.9Hz, 1H), 8.22 (s, 1H), 8.40 (s, 1H), 8.53 (d, *J* = 4.9Hz, 1H), 8.64 (d, *J* = 5.0Hz, 1H).

**<sup>13</sup>C-RMN (75,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 21.16, 30.70, 120.98, 122.07, 123.51, 124.97, 147.17, 148.35, 148.89, 149.62, 155.20, 156.79

<b>Análisis Elemental</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
Experimental	54.77	4.21	10.65
Calculado	56.21	4.48	10.81
<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>BrN<sub>2</sub></b>		



**Dibromuro de 1-etil-1'-[(4'-metil-2,2'-bipiridin-4-il)metil]-4,4'-bipiridinio (61)**



En un matraz se mezclan 264 mg (0,99 mmol) de viológeno **9** y 250 mg (0,95 mmol) de la bromometilbipiridina **5** en 6.5 mL de acetonitrilo y se calienta a 90°C durante 120h bajo una atmósfera inerte. Se filtra el precipitado, obteniéndose 381 mg (0.72 mmol) de sólido.

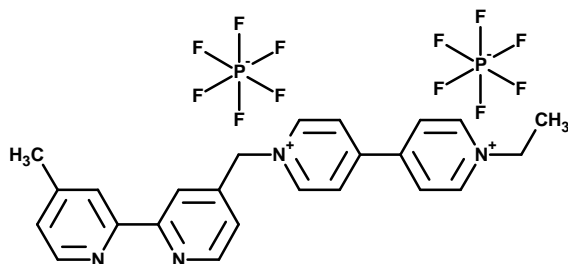
**Rdto.** : 73%

**Masas:** ESI+ 448.32 (M-Br<sup>-</sup>), 78.92 (Br<sup>-</sup>)

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz MeOD d<sub>4</sub>) δ (ppm):** 1.73 (t, *J* = 7.4Hz, 3H), 2.47 (s, 3H), 4.80 (q, *J* = 7.4Hz, 2H), 6.16 (s, 2H), 7.31 (d, *J* = 5.0Hz, 1H), 7.58 (dd, *J* = 1.8, 5.0Hz, 1H), 8.23 (m, 1H), 8.31 (m, 1H), 8.47 (d, *J* = 5.0Hz, 1H), 8.70 (d, *J* = 6.8Hz, 2H), 8.77 (m, 3H), 9.30 (d, *J* = 6.8Hz, 2H), 9.44 (d, *J* = 7.0Hz, 2H).

**<sup>13</sup>C-RMN (75,5 MHz, MeOD) δ (ppm):** 16.71, 21.21, 58.85, 64.41, 121.47, 123.79, 124.43, 126.72, 128.46, 128.89, 144.69, 146.78, 146.95, 147.76, 150.01, 150.88, 151.63, 152.28, 156.08, 158.43.

**Dihexafluorofosfato de 1-etil-1'-[(4'-metil-2,2'-bipiridin-4-il)metil]-4,4'-bipiridinio (6<sub>1</sub>-PF<sub>6</sub>)**



Se disuelve en la mínima cantidad de agua destilada la bipyridina **6<sub>1</sub>** y se añade gota a gota una disolución saturada de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Se filtra el precipitado, obteniéndose 212 mg (0,32 mmol) de producto.

**Rdto. :** 85%

**Masas:** ESI+ 513.17 (M-PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), ESI- 144.97(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz DMSO) δ (ppm):** 1.58 (t, *J* = 7.3Hz, 3H), 2.40 (s, 3H), 4.70 (q, *J* = 7.4Hz, 2H), 6.07 (s, 2H), 7.32 (d, *J* = 5.0Hz, 1H), 7.54 (d, *J* = 4.4Hz, 1H), 8.23 (m, 1H), 8.50-8.56 (m, 2H), 8.67-8.81 (m, 5H), 9.32 (d, *J* = 6.0Hz, 2H), 9.52 (d, *J* = 6.0Hz, 2H).

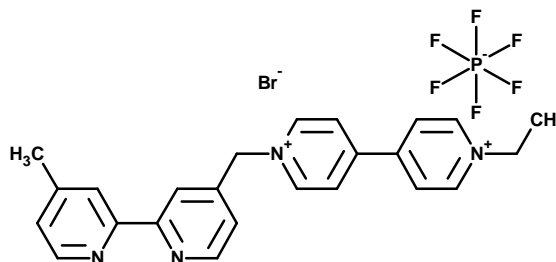
**<sup>13</sup>C-RMN (75,5 MHz, DMSO) δ (ppm):** 16.28, 20.91, 56.77, 62.31, 120.46, 122.03, 123.76, 125.91, 126.78, 127.33, 143.92, 145.62, 146.30, 147.70, 148.29, 148.67, 149.73, 150.33, 151.96, 154.68.

**<sup>31</sup>P-RMN (121 MHz, DMSO d<sub>6</sub>) δ (ppm) :** -144.23

<b>Análisis Elemental</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
Experimental	35.49	3.38	6.87
Calculado	35.92	5.02	6.98

**Fórmula** (C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>F<sub>12</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>).8H<sub>2</sub>O

**Bromuro de hexafluorofosfato de 1-etil-1'-[(4'-metil-2,2'-bipiridin-4-il)metil]-4,4'-bipiridinio (6<sub>1</sub>-BrPF<sub>6</sub>)**



En un matraz se introducen la bromobipiridina **5** (223 mg, 0.85 mmol) y el viológeno **9-PF<sub>6</sub>** (294 mg, 0.89 mmol) y se calienta con 8 mL de acetonitrilo a 90°C durante 120 h bajo una atmósfera inerte. Se filtra el sólido blanco obtenido (252 mg, 0.425 mmol).

**Rdto. :** 50%

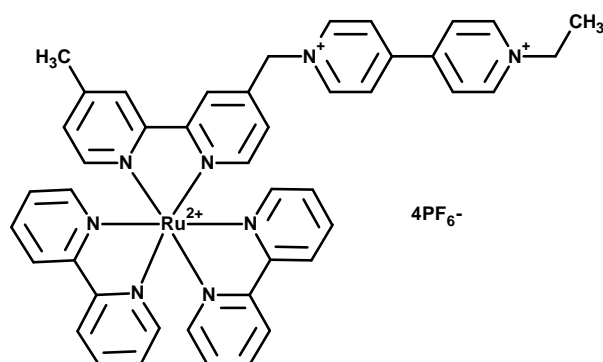
**Masas:** ESI+ 513.17 (M-PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), ESI- 144.97 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), 78.92 (Br<sup>-</sup>)

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz MeOD) δ (ppm):** 1.73 (t, *J* = 7.2Hz, 3H), 2.47 (s, 3H), 4.82 (q, *J* = 7.4Hz, 2H), 6.17 (s, 2H), 7.32 (d, *J* = 5.3Hz, 1H), 7.58 (dd, *J* = 1.5, 4.8Hz, 1H), 8.23 (m, 1H), 8.32 (m, 1H), 8.47 (d, *J* = 5.0Hz, 1H), 8.71 (d, *J* = 6.1Hz, 2H), 8.77 (m, 3H), 9.31 (d, *J* = 6.8Hz, 2H), 9.45 (d, *J* = 6.8Hz, 2H).

**<sup>31</sup>P-RMN (121 MHz, DMSO d<sub>6</sub>) δ (ppm) :** -144.

**<sup>13</sup>C-RMN (75,5 MHz, DMSO) δ (ppm):** 16.23, 20.86, 56.58, 62.03, 120.53, 122.04, 123.88, 125.82, 126.65, 127.22, 143.97, 145.56, 146.20, 147.91, 147.98, 148.45, 149.47, 150.20, 152.98, 154.82.

Análisis Elemental	%C	%H	%N
Experimental	44.75	3.87	8.58
Calculado	45.15	4.58	8.78
<b>Fórmula</b>	<b>(C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>BrF<sub>6</sub>N<sub>4</sub>P).2,5H<sub>2</sub>O</b>		

**Diada Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>1</sub>V)**

En un matraz se introducen 108 mg de la bipyridina **6<sub>1</sub>-BrPF<sub>6</sub>** (0,18 mmol) y 115 mg del complejo **Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** (0,24 mmol). Se añade 8 mL de una mezcla etanol agua (7:3) y se calienta a 110°C bajo una atmosfera inerte durante 24 h. Se filtra, y al sobrenadante se añade una disolución saturada de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>. El sólido obtenido se filtra y se lava varias veces con agua para quitar el posible resto de amonio. Se obtiene 235 mg (0.17 mmol) de un sólido naranja.

**Rdto.** : 96 %

**Masas:** ESI+ 536.10 (M-2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)<sup>2+</sup>, ESI- 144.97 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>),

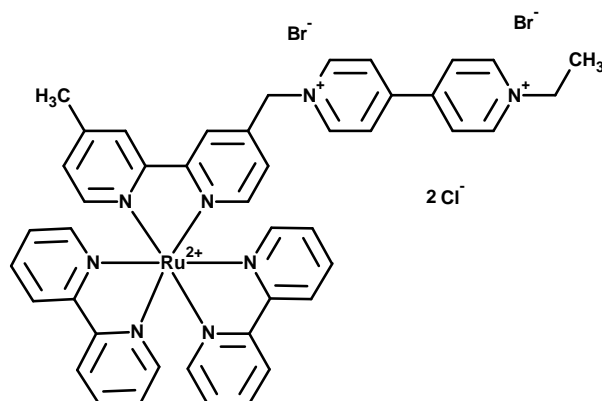
**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, DMSO d<sub>6</sub>) δ (ppm):** 1.60 (t, *J* = 7.0Hz, 3H), 2.53 (s, 3H), 4.73 (q, *J* = 7.0Hz, 2H), 6.10 (s, 2H), 7.39-7.55 (m, 6H), 7.59 (d, *J* = 5.7Hz, 1H), 7.65-7.75 (m, 5H), 8.11-8.19 (m, 4H), 8.61 (m, 1H), 8.74 (d, *J* = 6.8Hz, 2H), 8.78-8.85 (m, 6H), 8.97 (m, 1H), 9.39 (d, *J* = 7.0Hz, 2H), 9.46 (d, *J* = 6.8Hz, 2H).

**<sup>31</sup>P-RMN (121 MHz, DMSO d<sub>6</sub>) δ (ppm) :** -145.

**<sup>13</sup>C-RMN (75,5 MHz, DMSO d<sub>6</sub>) δ (ppm):** 16.01, 20.55, 56.42, 61.39, 123.54, 124.20, 124.95, 126.28, 126.41, 126.74, 127.35, 127.65, 128.82, 137.73, 145.43, 146.30, 150.37, 150.62, 150.81, 150.98, 151.55, 151.85, 151.92, 155.07, 157.82, 158.09, 158.33, 158.37, 158.45.

Análisis Elemental	%C	%H	%N
Experimental	36.37	3.11	7.90
Calculado	36.40	3.47	7.72
<b>Fórmula</b>	<b>(C<sub>44</sub>H<sub>40</sub>F<sub>24</sub>N<sub>8</sub>P<sub>4</sub>Ru).5H<sub>2</sub>O</b>		

### Diada Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>1</sub>V)



En un matraz de 50 mL se introducen 160 mg de la bipyridina **6<sub>1</sub>** (0,320 mmol) y 170 mg del complejo **Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** (0,351 mmol). Se añaden 11.8 mL de una mezcla etanol agua (7:3) y se calienta a 110°C bajo una atmósfera inerte durante 24 h. Se filtra y el disolvente se elimina a sequedad obteniéndose un sólido de color rojo oscuro (311.08 mg, 0.31 mmol).

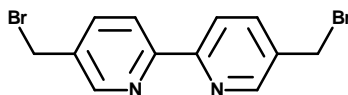
**Rdto.** : 96 %

**Masas:** ESI+ 272.41 (M-2Br<sup>-</sup> -Cl<sup>-</sup>)<sup>2+</sup>, ESI- 78.92 (Br<sup>-</sup>)

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, MeOD) δ (ppm):** 1.73 (t, *J* = 7.2Hz, 3H), 2.60 (s, 3H), 4.82 (q, *J* = 7.1Hz, 2H), 6.26 (s, 2H), 7.36 (d, *J* = 6.4Hz, 1H), 7.34-7.58 (m, 4H), 7.63 (d, *J* = 5.7Hz, 2H), 7.77-7.85 (m, 3H), 7.89 (d, *J* = 6.0Hz, 1H), 7.98 (d, *J* = 4.9Hz, 1H), 8.08-8.16 (m, 4H), 8.68-8.81 (m, 9H), 9.02 (s, 1H), 9.30 (d, *J* = 7.2Hz, 2H), 9.54 (d, *J* = 7.2Hz, 2H).

**$^{13}\text{C}$ -RMN (75,5 MHz, MeOD  $d_6$ )  $\delta$  (ppm):** 16.71, 21.25, 58.50, 63.50, 125.57, 125.62, 125.69, 127.40, 128.48, 128.91, 128.97, 129.05, 129.14, 130.34, 139.15, 139.27, 144.70, 146.88, 147.98, 151.17, 151.71, 152.22, 152.27, 152.49, 152.70, 152.77, 153.14, 153.43, 157.36, 158.32, 158.47, 158.49, 158.53, 159.60.

**5,5'-dibromometil-2,2'-bipiridina (7)**



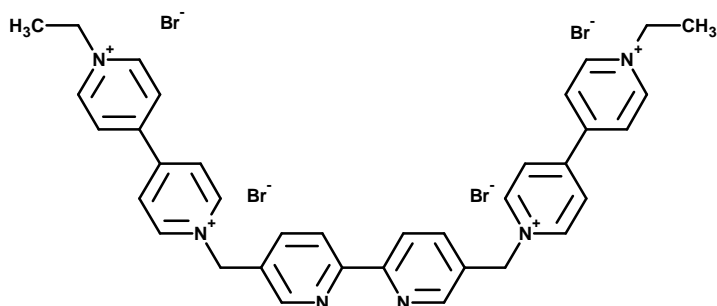
En un matraz se introducen 2 g de 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina (10.85 mmol), 3.8 g de NBS (21.71 mmol), y 59 mL de  $\text{CCl}_4$  y se calienta a  $85^\circ\text{C}$  bajo atmósfera de argón. A la mezcla de reacción se le añade el peróxido de benzoilo (21 mg). La reacción se sigue por placa TLC ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  5%, con gotas de amoníaco), después de 7 h se observa que la reacción está terminada. Se filtra en caliente, se deja enfriar el sobrenadante y precipita un sólido blanco que se filtra y lava con metanol obteniéndose 779 mg (2.27 mmol) de 5,5'-dibromometil-2,2'-bipiridina como un sólido amarillo.

**Rdto.** : 21 %

**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** 4.5 (s, 4H), 7.85 (dd,  $J = 7.4, 1.8\text{Hz}$ , 1H), 8.45 (d,  $J = 7.4\text{Hz}$ , 2H), 8.70 (d,  $J = 1.8\text{Hz}$ , 2H).

**$^{13}\text{C}$ -RMN (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** 29.6, 121.1, 133.9, 137.7, 149.4, 152.6.

**Tetrabromuro de 1,1'-[2,2'-bipiridina-5,5'-diildi(metileno)]bis(1'-etil-4,4'-bipiridinio) (8)**



En un matraz en el que se ha hecho atmósfera inerte se introducen 417 mg (1.57 mmol) de bromuro de N-Etil-4-piridin-4-ilpiridinio (**9**) que se disuelve en 5 mL de DMF seca. Se calienta a 120°C bajo argón, y se añaden 200 mg (0.58 mmol) de la 5,5'-dibromometil-2,2'-bipiridina (**7**) disuelta en 5 mL de DMF seca también. La mezcla de reacción se calienta a 120°C bajo argón durante 24 h.

Precipita un sólido que se lava varias veces con una mezcla de DMF/tolueno 1:1 fría y posteriormente con éter dietílico obteniéndose 310 mg (0,35 mmol) de sólido blanco.

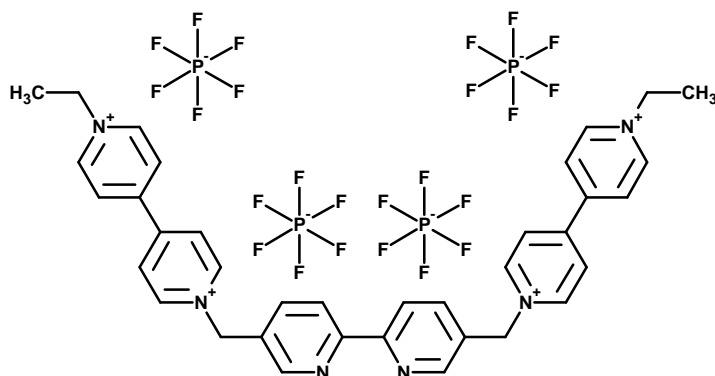
**Rdto.** : 61%

**Masas:** ESI+ 356.2 (M-2Br)<sup>2+</sup>/ ESI- 78.92 (Br<sup>-</sup>)

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz DMSO d<sub>6</sub>) δ (ppm):** 1.59, (t, *J* = 7.4Hz, 6H), 4.73 (q, *J* = 7.4 Hz, 4H), 6.12 (s, 4H), 8.23 (dd, *J* = 1.7, 8.1 Hz, 2H), 8.45 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.79 (d, *J* = 6.6 Hz, 4H), 9.01 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H), 9.42 (d, *J* = 6.8Hz, 4H), 9.64, (d, *J* = 6.8Hz, 4H).

**<sup>13</sup>C-RMN (75,5 MHz, DMSO d<sub>6</sub>) δ (ppm) :** 16.26, 56.53, 60.80, 120.80, 126.62, 127.13, 130.57, 138.19, 145.60, 145.96, 148.42, 149.23, 150.00, 155.29.

**Tetrahexafluorofosfato de 1,1'-[2,2'-bipiridina-5,5'-dimetileno]bis(1'-etil-4,4'-bipiridinio) (8-PF<sub>6</sub>)**



Se disuelve el tetrabromuro de 1,1'-[2,2'-bipiridina-5,5'-diildi(metilen)]bis(1'-etil-4,4'-bipiridinio) (**8**) (300 mg, 0.34mmol) en la mínima cantidad de agua y se precipita con una disolución saturada de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> obteniéndose un sólido blanco (289mg, 0.25mmol).

**Rdto.** : 74%

**Masas:** ESI+ 421.12 (M-2PF<sub>6</sub>)<sup>2+</sup>, 987.19 (M-PF<sub>6</sub>)<sup>+</sup> / ESI- 144.96(PF<sub>6</sub>)<sup>-</sup>

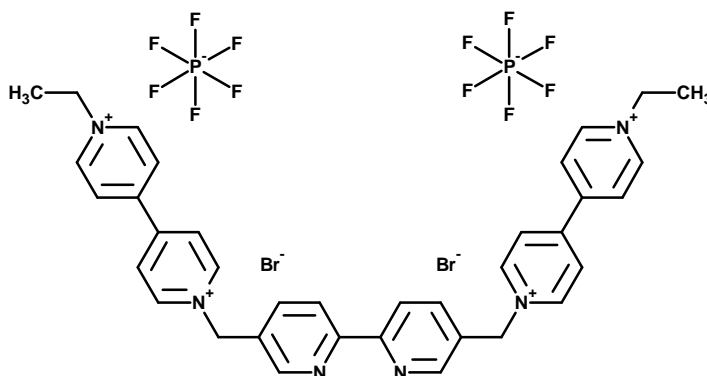
**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz DMSO d<sub>6</sub>) δ (ppm):** 1.59, (t, *J* = 7.23Hz, 6H), 4.72 (q, *J* = 7.24 Hz, 4H), 6.10 (s, 4H), 7.94 (m, 4H), 8.21 (dd, *J* = 2.64, 8.77 Hz, 2H), 8.44 (d, *J* = 6.14 Hz, 2H), 8.83 (d, *J* = 6.58 Hz, 4H), 9.00 (m, 2H), 9.41 (d, *J* = 6.35Hz, 4H), 9.62, (d, *J* = 6.14Hz, 4H).

**<sup>13</sup>C-RMN (75,5 MHz, DMSO d<sub>6</sub>) δ (ppm) :** 16.28, 56.28, 60.84, 120.90, 126.65, 127.14, 130.52, 138.17, 145.61, 146.00, 148.53, 149.41, 149.97, 155.34.

<b>Análisis Elemental</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
Experimental	33.65	3.03	6.69
Calculado	34.01	4.08	6.61
<b>Fórmula</b>	<b>(C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>F<sub>24</sub>N<sub>6</sub>P<sub>4</sub>).7,7H<sub>2</sub>O</b>		



**Dibromuro dihexafluorofosfato de 1,1'-[2,2'-bipiridina-5,5'-diildi(metileno)]bis(1'-etil-4,4'-bipiridinio) (8-Br-PF<sub>6</sub>)**

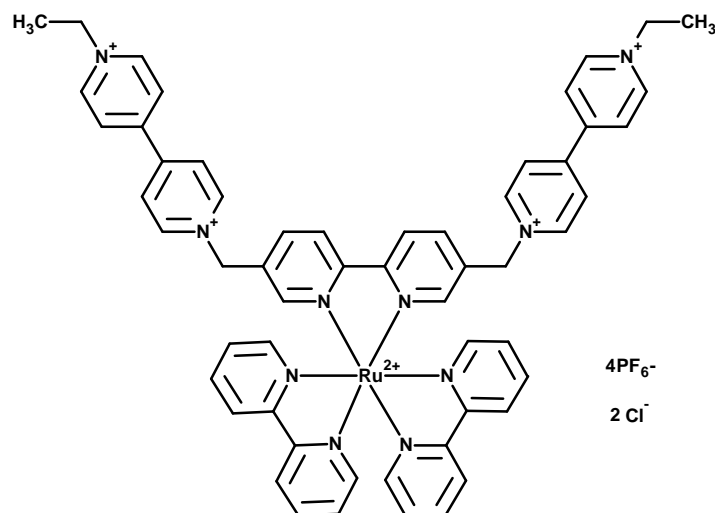


En un matraz en el que se ha hecho atmósfera inerte se introducen 782 mg (2,6 mmol) de N-Etil-4-piridin-4-ilpiridinio hexafluorofosfato (**9-PF<sub>6</sub>**) que se disuelven en 4 mL de DMF seca. Se calienta a 120°C bajo argón, y se añaden 300 mg (0,88 mmol) de la 5,5'-dibromometil-2,2'-bipiridina disuelta (**8**) en 3 mL de DMF seca también. La mezcla de reacción se calienta a 120°C bajo argón durante 24h. Posteriormente se filtra el sólido y se lava tres veces con una mezcla de DMF/tolueno 1:1 fría obteniéndose 486 mg (0.48 mmol) de sólido.

**Rdto.** : 55 %

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz DMSO d<sub>6</sub>) δ (ppm):** 1.59, (t, *J* = 7.5Hz, 6H), 4.73 (q, *J* = 7.5 Hz, 4H), 6.12 (s, 4H), 8.23 (dd, *J* = 2.19, 8.33 Hz, 2H), 8.44 (d, *J* = 8.33Hz, 2H), 8.79 (d, *J* = 6.8Hz, 4H), 8.84 (d, *J* = 7.0 Hz, 4H), 9.00 (d, *J* = 1.97Hz, 2H), 9.42 (d, *J* = 6.8Hz, 4H), 9.64, (d, *J* = 6.8Hz, 4H).

**<sup>13</sup>C-RMN (75,5 MHz, DMSO d<sub>6</sub>) δ (ppm) :** 16.26, 56.65, 60.56, 120.81, 126.62, 127.13, 130.57, 138.20, 145.60, 145.97, 148.42, 149.25, 150.00, 155.30.

**Diada Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>1</sub>V)<sub>2</sub>**

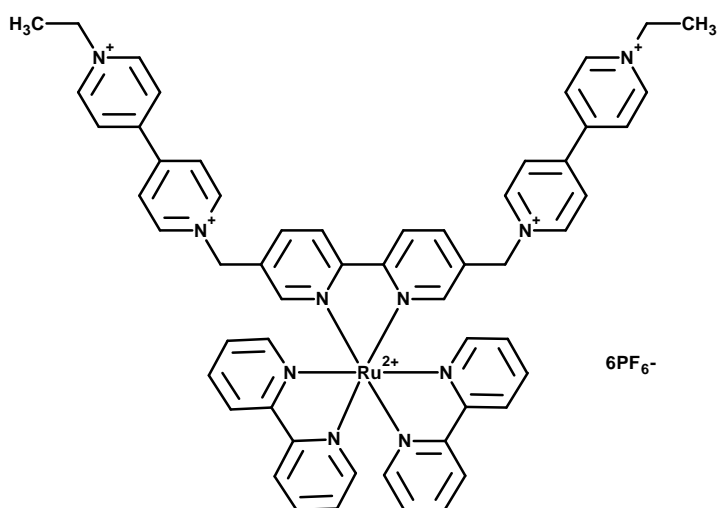
En un matraz se disuelven 21 mg del complejo **Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** (0,04 mmol) en 3 mL de H<sub>2</sub>O y 2 mL de etanol bajo una atmosfera inerte. Se añade 50 mg de la bipyridina **8-PF<sub>6</sub>** (0,04 mmol) disuelta en una mezcla de 0,5 mL de H<sub>2</sub>O y 4,5 mL de etanol y se calienta a 120°C bajo atmosfera inerte durante 24 h. Los disolventes se eliminan a presión reducida y el residuo se disuelve en agua destilada. Se lava con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> hasta que el diclorometano no tenga color. El disolvente se elimina a presión reducida obteniéndose 28 mg de producto (0,02 mmol).

**Rdto.** : 50%

**Masas:** ESI+ 663.48 (M-2PF<sub>6</sub>)<sup>2+</sup>, ESI- 144.96(PF<sub>6</sub>)

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz DMSO d<sub>6</sub>)** : 1.61(t, *J* = 7.2Hz, 6H), 4.76 (q, *J* = 7.2Hz, 4H), 6.03 (s, 4H), 7.44-7.57 (m, 4H), 7.64 (d, *J* = 5.9Hz, 2H), 7.85-7.90 (m, 2H), 8.06-8.19 (m, 3H), 8.28 (d, *J* = 7.5Hz, 1H), 8.82-9.04 (m, 13H), 9.43-9.54 (m, 7H).

**DEPT (75,5 MHz, DMSO d<sub>6</sub>) δ (ppm)** : 16.03, 18.34, 56.26, 59.32, 124.26, 126.41, 126.49, 127.51, 137.48, 137.69, 145.50, 146.21, 150.58, 150.89, 151.51.

**Diada Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>1</sub>V)<sub>2</sub>**

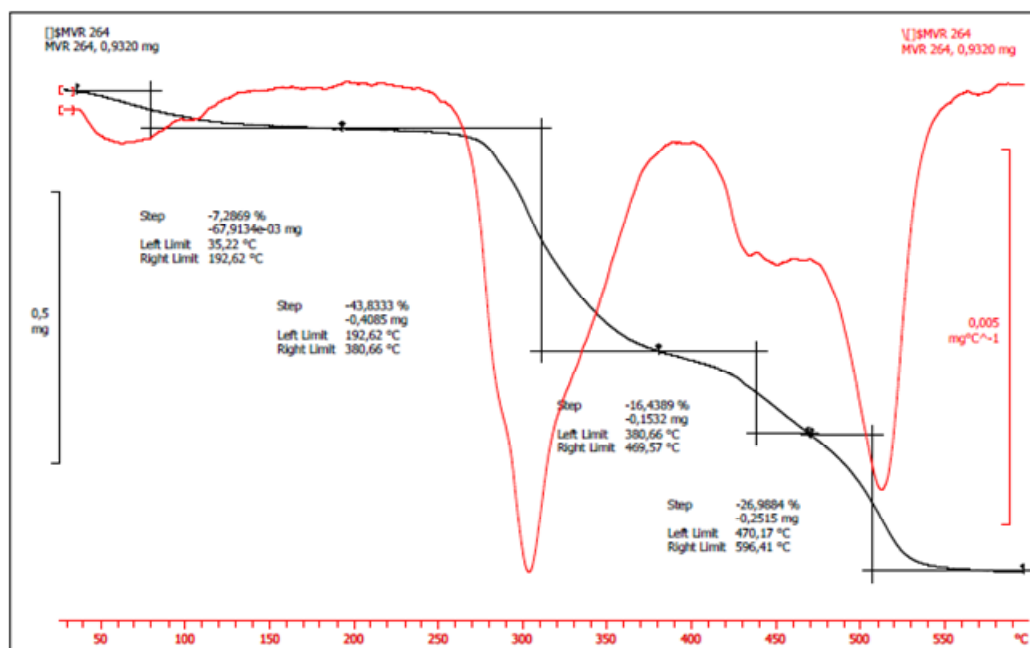
En un matraz se disuelven 100 mg de la bipyridina **8-BrPF<sub>6</sub>** (0,114 mmol) y 72 mg de complejo **Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** (0.149 mmol) en 8 mL de una mezcla etanol agua (7:3) en atmosfera inerte, y se calienta bajo esta atmosfera a 120°C durante 24h. Se filtra la mezcla de reacción y el sobrenadante se lleva a sequedad, se disuelve en agua y se añade una disolución satura de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> gota a gota. El precipitado se filtra y se lava con agua destilada obteniéndose 181 mg (0.10 mmol) de sólido naranja.

**Rdto.** : 87 %

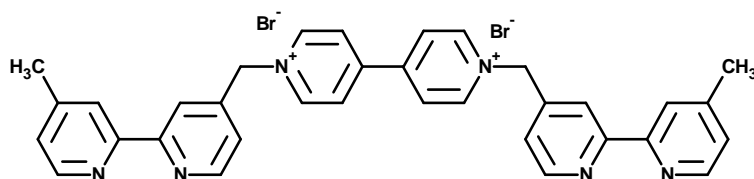
**Masas:** ESI+ 773.12 (M-2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)<sup>2+</sup>, ESI- 144.96(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz DMSO d<sub>6</sub>):** 1.62(t, *J* = 7.5Hz, 6H), 4.74 (q, *J* = 7.5Hz, 4H), 5.84 (s, 4H), 7.45-7.52 (m, 4H), 7.62 (d, *J* = 4.3Hz, 2H), 7.78 (d, *J* = 5.3Hz, 2H), 7.85 (m, 2H), 7.93(m, 2H), 8.08-8.22 (m, 8H), 8.73-8.91 (m, 14H), 9.25 (d, *J* = 6.0Hz, 4H), 9.40 (d, *J* = 6.5Hz, 4H).

**<sup>13</sup>C-RMN (75,5 MHz, Acetona d<sub>6</sub>) δ (ppm) :**16.54, 58.62, 61.88, 125.12, 125.23, 126.14, 128.05, 128.37, 128.75, 128.93, 134.64, 138.99, 139.05, 146.67, 147.28, 150.36, 151.86, 152.5, 152.55, 152.94, 157.72, 157.91, 158.41.



### Dibromuro de 1,1'-bis[(4'-metil-2,2'-bipiridin-4-il)metil]-4,4'-bipiridinio (10)



En un matraz en el que se ha hecho atmósfera inerte se introducen 250 mg (0.95 mmol) de 4-bromometil-4'-metil-2,2'-bipiridina (**5**) que se disuelve en 1.0 mL de DMF seca. Se calienta a 120°C bajo argón, y se añaden 55 mg (0.35 mmol) de la 4,4'-bipiridina disuelta en 1 mL de DMF seca también. La mezcla de reacción se calienta a 120°C bajo argón durante 24 h, posteriormente se filtra el precipitado y se lava tres veces con una mezcla de DMF/tolueno 1:1 fría obteniéndose 102 mg de un sólido blanco (0.15 mmol)

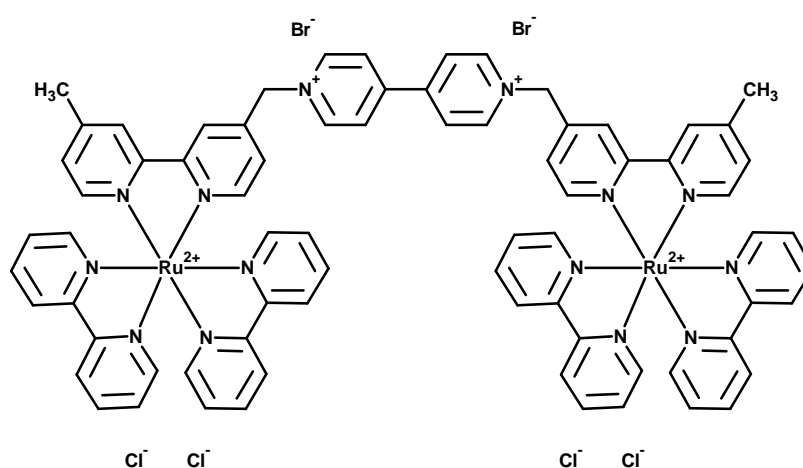
**Rdto.** : 43 %

**Masas:** ESI+ 261.13 (M-2Br<sup>-</sup>)<sup>2+</sup>

**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz DMSO  $d_6$ )  $\delta$  (ppm):** 2.41 (s, 6H), 6.10 (s, 4H), 7.32 (d,  $J$  = 4.1Hz, 2H), 7.58 (d,  $J$  = 3.8Hz, 2H), 8.23 (m, 2H), 8.50-8.56 (m, 4H), 8.75 (d,  $J$  = 4.3Hz, 2H), 8.82 (d,  $J$  = 5.7Hz, 4H), 9.59 (d,  $J$  = 5.9Hz, 4H).

**$^{13}\text{C}$ -RMN (75,5 MHz, DMSO  $d_6$ )  $\delta$  (ppm):** 20.66, 61.99, 120.01, 121.40, 123.42, 125.37, 127.34, 143.76, 146.18, 148.22, 148.99, 149.33, 150.11, 154.29, 156.16.

### Diada $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]_2\text{V}$



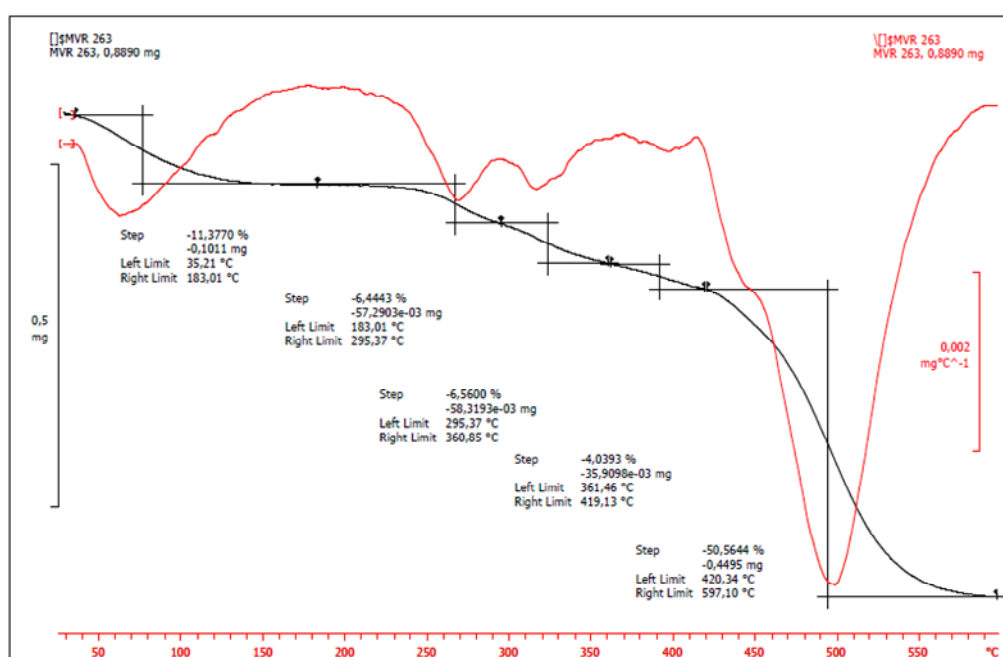
En un matraz se disuelve la bipyridina **10** (40 mg, 0.058 mmol) en 7 ml de una disolución 7:3 de etanol:agua. Posteriormente se añaden 65 mg (0.134 mmol) del complejo  $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$  y se calienta a 110°C en atmósfera inerte y oscuridad 24 h. Se evapora el disolvente a presión reducida y se lava con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**Rdto.** : Cuantitativo

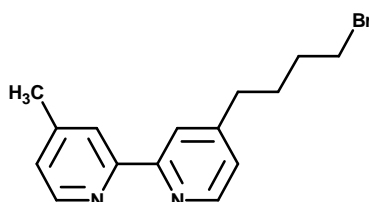
**Masas:** ESI+ 337.09 ( $\text{M}-2\text{Br}^- -4\text{Cl}^-$ ) $^{6+}$

**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz MeOD)  $\delta$  (ppm):** 2.60 (s, 6H), 6.25 (s, 4H), 7.37 (d,  $J$  = 5.9Hz, 2H), 7.45-7.57 (m, 8H), 7.60-7.66 (m, 4H), 7.76-7.84 (m, 6H), 7.89 (d,  $J$  = 5.9Hz, 2H), 7.94 (d,  $J$  = 5.5Hz, 2H), 8.06-8.17 (m, 8H), 8.67-8.80 (m, 14H), 9.00 (m, 2H), 9.52 (d,  $J$  = 6.9Hz, 4H).

**$^{13}\text{C}$ -RMN (75,5 MHz, MeOD)  $\delta$  (ppm):** 19.91, 62.13, 124.32, 125.94, 127.02, 127.65, 128.87, 137.83, 137.92, 143.44, 146.60, 150.35, 15.73, 150.87, 151.09, 151.28, 151.34, 151.60, 152.02, 155.96, 156.96, 157.06, 157.10, 158.22.



#### 4-(4-bromobutil)-4'-metil-2,2'-bipiridina (54)



Se añade butilitio (1 M en hexano, 2.7 mL, 4.34 mmol) a una disolución de diisopropilamina (0.61 mL, 4.34 mmol) en 9 mL de THF a  $-78^\circ\text{C}$ , la mezcla se agita durante 45 minutos y se añade a una disolución de la 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (1 g, 5.43 mmol) en 38 mL THF a baja temperatura. Después de 1 h at  $-78^\circ\text{C}$  la disolución tiene un color marrón-rojo y se le añade el 1,3-

dibromopropano rápidamente (0.88 mL, 8.69 mmol) y se deja agitar 1h. La mezcla toma un color amarillento verdoso. Se deja alcanzar temperatura ambiente durante 3 h y se quenchea con agua. Se añade tampón fosfato pH 7.0 y se extrae con éter dietílico. Se purifica mediante columna cromatográfica con hexano:éter al 50% obteniéndose un aceite incoloro (556 mg, 1.82 mmol)

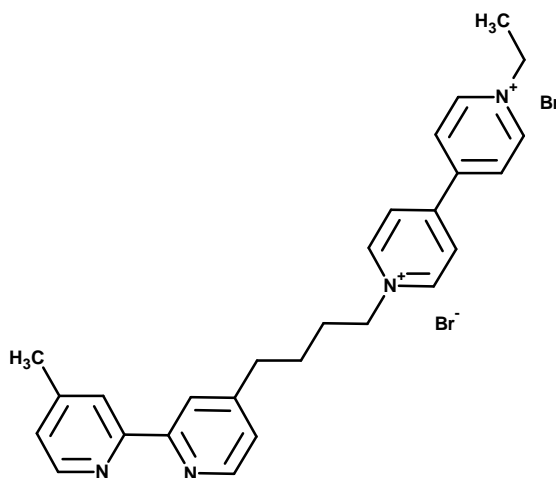
**Rdto.** : 42 %

**Masas:** ESI+ 305.07(M+H)<sup>+</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 1.89 (m, 4H), 2.44 (s, 3H), 2.74 (t, *J*= 7.3 Hz, 2H), 3.42 (t, *J*= 6.6 Hz, 2H), 7.14 (d, *J*= 1.4 Hz, 2H), 8.24 (m, 2H), 8.54 (d, *J*= 5.2 Hz, H), 8.57 (d, *J*= 5.1 Hz, H);

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 20.95, 28.51, 31.93, 33.01, 34.26, 120.92, 121.77, 123.55, 124.46, 147.85, 148.68, 148.87, 151.47, 155.69, 156.02.

**Dibromuro de 1-Etil-1'-[4-(4'-metil-2,2'-bipiridin-4-il)butil]-4,4'-bipiridinio (64)**



Se disuelve la 4-(4-bromobutil)-4'-metil-2,2'-bipiridina **54** (309 mg, 1.03 mmol) y Bromuro de 1-etil-4-piridin-4-ilpiridinio **9** (290 mg, 1.08 mmol) en 10 mL de

CH<sub>3</sub>CN y se calienta a 90°C durante 48 h en atmósfera de argón. Precipita un sólido Amarillo que se filtra y se lava con acetonitrilo caliente y éter dietílico obteniéndose 376 mg (0.66 mmol) de un sólido amarillo pálido.

**Rdto.** : 64 %

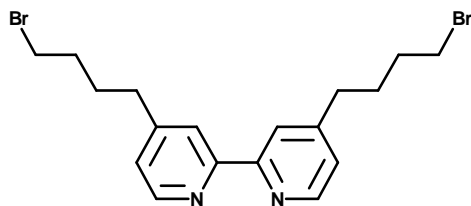
**Masas:** ESI+ 205.13 (M-2Br)<sup>2+</sup>/ ESI+ 491.17 (M-Br)<sup>+</sup> / ESI- 78.92 Br<sup>-</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO) δ (ppm):** 1.60 (t, *J*= 7.4 Hz, 3H), 1.71 (m, 2H), 2.04 (m, 2H), 2.40 (s, 3H), 2.77 (t, *J*= 7.5 Hz, 2H), 4.74 (m, 4H), 7.29 (m, 2H), 8.22 (d, *J*= 7.1 Hz, 2H), 8.52 (dd, *J*= 4.8 Hz; 15.6Hz, 2H), 8.78 (d, *J*= 4.9 Hz, 4H), 9.41 (d, *J*= 6.5 Hz, 4H)

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO) δ (ppm):** 16.27, 20.68, 26.21, 30.27, 33.80, 56.52, 60.58, 120.45, 121.21, 124.15, 124.89, 126.51, 126.61, 145.57, 145.73, 147.91, 148.48, 148.54, 148.90, 149.15, 151.46, 155.04, 155.30.

Análisis Elemental	%C	%H	%N
Experimental	54.86	5.29	9.38
Calculado	54.95	5.50	9.82
<b>Fórmula</b>	<b>(C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>).1,1H<sub>2</sub>O</b>		

#### 4, 4'-bis(4-bromobutil)-2,2'-bipiridina (5<sub>4</sub>' )



Se añade butillitio (1.59 M en hexano, 7.5 mL, 11.94 mmol) a una disolución de diisopropilamina (1.5 mL, 11.94 mmol) en 23 mL de THF a -78°C, la mezcla se



agita durante 45 minutos y se añade a una disolución de la 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (1 g, 5.43 mmol) en 38 mL THF a baja temperatura. Después de 1 h a  $-78^{\circ}\text{C}$  la disolución tiene un color marrón-rojo y se le añade el 1,3-dibromopropano rápidamente (2.2 mL, 21.68 mmol) y se deja agitar 1h. La mezcla toma un color amarillento verdoso. Se deja alcanzar temperatura ambiente durante 3 h y se quenchea con agua. Se añade tampón fosfato pH 7.0 y se extrae con éter dietílico. Se purifica mediante columna cromatográfica con hexano:éter al 50% obteniéndose un aceite incoloro (.972 mg, 2.28 mmol)

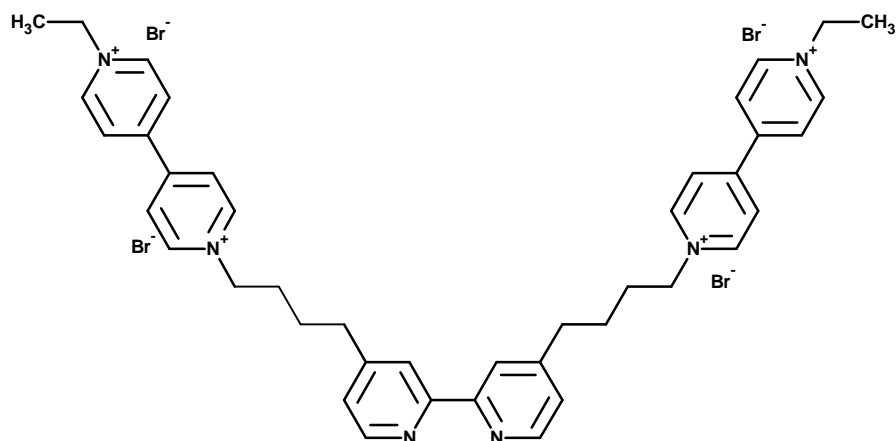
**Rdto.** : 42 %

**Masas:** ESI+ 426.01(M+H)<sup>+</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm):** 1.90 (m, 8H), 2.73 (t,  $J = 7.3$  Hz, 4H), 3.42 (t,  $J = 6.4$  Hz, 4H), 7.12 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H), 8.24 (m, 2H), 8.56 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H)

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm):** 28.50, 31.95, 33.11, 34.26, 120.92, 121.77, 123.55, 124.48, 147.85, 148.68, 148.87, 151.487, 155.69, 156.02.

**Tetrabromuro de 1,1'-[2,2'-bipiridina-4,4'-diilbis(butano-4,1-diil)]bis(1'-etil-4,4'-bipiridinio) (8')**



Se disuelve la 4,4'-bis(4-bromobutil)-2,2'-bipiridina (**54'**) (1.27 g, 2.98 mmol) y bromuro de 1-etil-4-piridin-4-ilpiridinio (**9**) (1.66 g, 6.27 mmol) en 38 mL de CH<sub>3</sub>CN y se calienta a 90°C durante 48 h en atmósfera de argón. Precipita un sólido amarillo que se filtra y se lava con acetonitrilo caliente y éter dietílico obteniéndose 1.76 g (1.88 mmol) de un sólido amarillo pálido.

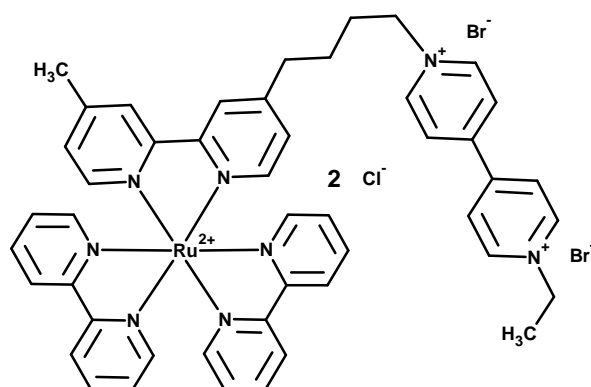
**Rdto.** : 62 %

**Masas:** ESI+ 875.14 (M-Br)<sup>+</sup> / ESI- 78.92 Br<sup>-</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO) δ (ppm):** 1.60 (t, *J*= 7.4 Hz, 6H), 1.72 (m, 4H), 2.06 (m, 4H), 2.77 (t, *J*= 7.5 Hz, 4H), 4.76 (m, 8H), 7.32 (d, *J*= 4.8 Hz, 2H), 8.24 (s, 2H), 8.55 (d, *J*= 4.8 Hz, 2H), 8.81 (m, 8H), 9.43 (m, 8H).

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO) δ (ppm):** 16.27, 26.21, 30.27, 33.80, 56.52, 60.58, 120.54, 124.27, 126.52, 126.61, 145.59, 145.75, 148.40, 148.47, 149.00, 151.46, 155.00.

**Diada Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>V): Dibromuro de Bis(2,2'-bipiridina),1-etil-1'-[4-(4'-metil-2,2'-bipiridin-4-il)butil]-4,4'-bipiridinio rutenio (II) dicloruro**



Se disuelve el dibromuro de 1-Etil-1'-[4-(4'-metil-2,2'-bipiridin-4-il)butil]-4,4'-bipiridinio (**64**) (300 mg, 0.526 mmol) y el complejo **Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** (331 mg, 0.684 mmol) en 24 mL de una mezcla 7:3 etanol:agua y se calienta durante 24 h a 110°C

bajo atmósfera de argón y en oscuridad. Tras eliminar el disolvente a presión reducida, se obtienen 631 mg de un sólido oscuro que se utiliza sin ninguna purificación.

**Rdto.** : cuantitativo

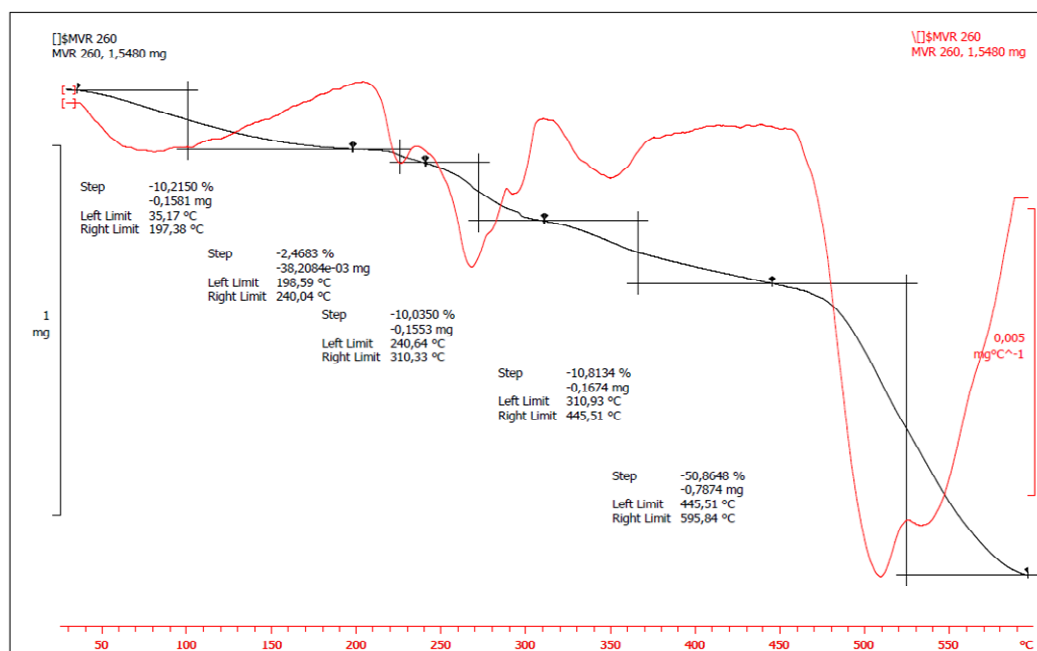
**Masas:** ESI+ 286.7 (M-2Br-Cl)<sup>3+</sup> / ESI- 78.92 Br<sup>-</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO) δ (ppm):** 1.89 (m, 4H), 2.44 (s, 3H), 2.74 (t, *J*= 7.3 Hz, 2H), 3.42 (t, *J*= 6.6 Hz, 2H), 7.14 (d, *J*= 1.4 Hz, 2H), 8.24 (s, 2H), 8.54 (d, *J*= 5.2 Hz, H), 8.57 (d, *J*= 5.1 Hz, H);

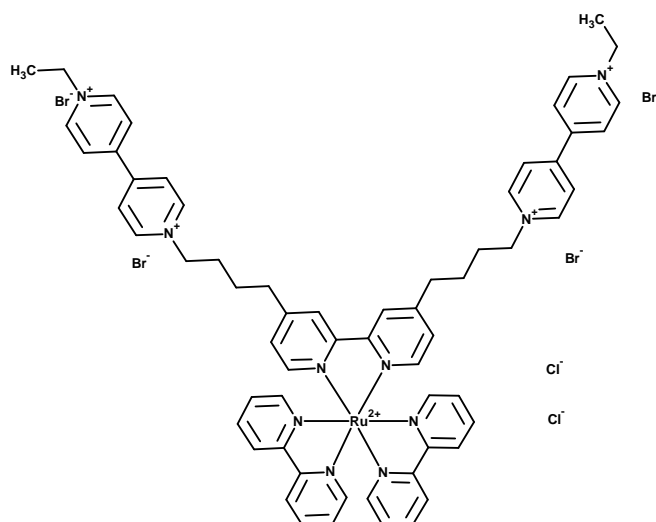
**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO) δ (ppm):** 16.86, 21.32, 27.48, 31.87, 35.24, 58.64, 62.70, 125.66, 125.91, 126.70, 128.33, 128.87, 128.92, 128.98, 129.16, 129.78, 139.01, 146.81, 147.10, 151.11, 151.52, 151.85, 151.92, 152.49, 152.54, 155.07.

Análisis Elemental	%C	%H	%N
Experimental	44.63	4.81	8.35
Calculado	44.67	5.52	8.87

**Fórmula** (C<sub>47</sub>H<sub>46</sub>N<sub>8</sub>Ru) 11.6 H<sub>2</sub>O



**Diada Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>V)<sub>2</sub>: Tetrabromuro de 1,1'-[2,2'-bipiridina-4,4'-diilbis(butano-4,1-diil)]bis(1'-etil-4,4'-bipiridinio) bipiridina Rutenio (II) dicloruro**



Se disuelve el tetrabromuro de 1,1'-[2,2'-bipiridina-4,4'-diilbis(butano-4,1-diil)]bis(1'-etil-4,4'-bipiridinio) (**8'**) (489 mg, 0.511 mmol) y el complejo **Ru(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>** (322 mg, 0.664 mmol) en 24 mL de una mezcla 7:3 etanol:agua y se calienta durante 24h a 110°C bajo atmósfera de argón y en oscuridad. El disolvente se elimina a presión reducida para dar un sólido oscuro de forma cuantitativa que se utiliza sin ninguna purificación.

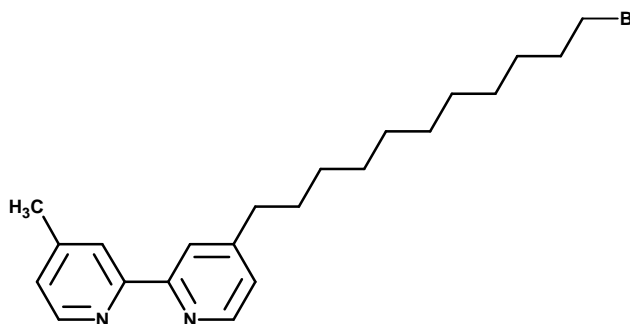
**Rdto.** : cuantitativo

**Masas:** ESI+ 415.0 (M-2Br-Cl)<sup>3+</sup> / ESI- 78.92 Br<sup>-</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,DMSO) δ (ppm):** 1.60 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H), 1.81 (m, 4H), 2.08 (m, 4H), 2.90 (t, *J* = 6.8 Hz, 4), 4.77 (m, 4H), 4.89 (m, 4H), 7.43 (d, *J* = 5.9 Hz, 2H), 7.50–7.60 (m, 6H), 7.69–7.75 (m, 6H), 8.12–8.19 (m, 4H), 8.90 (m, 12H), 9.49 (m, 4H), 9.65 (m, 4H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz, DMSO)  $\delta$  (ppm):** 16.42, 25.54, 30.27, 33.32, 56.34, 60.07, 124.58, 126.62, 127.88, 128.03, 137.78, 145.66, 145.90, 148.39, 150.33, 151.09, 151.16, 153.20, 156.29, 156.51, 156.61.

**4-(11-bromoundecil)-4'-metil-2,2'-bipiridina ( $5_{11}$ )**



Se añade butilitio (1 M en hexano, 2.17 mL, 2.17 mmol) a una disolución de diisopropilamina (0.304 mL, 2.17 mmol) en 4.5 mL de THF a  $-78^{\circ}\text{C}$ , la mezcla se agita durante 45 minutos y se añade a una disolución de la 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (0.5 g, 2.71 mmol) en 19 mL THF a baja temperatura. Después de 1 h at  $-78^{\circ}\text{C}$  la disolución tiene un color marrón-rojo y se le añade el 1,10-dibromodecano rápidamente (1 mL, 4.34 mmol) y se deja agitar 1h. La mezcla toma un color amarillento verdoso. Se deja alcanzar temperatura ambiente durante 3 h y se quenchea con agua. Se añade tampón fosfato pH 7.0 y se extrae con éter dietílico. Se purifica mediante columna cromatográfica con hexano:éter al 50% obteniéndose un sólido blanco (459.2 mg, 1.14 mmol)

**Rdto.** : 42 %

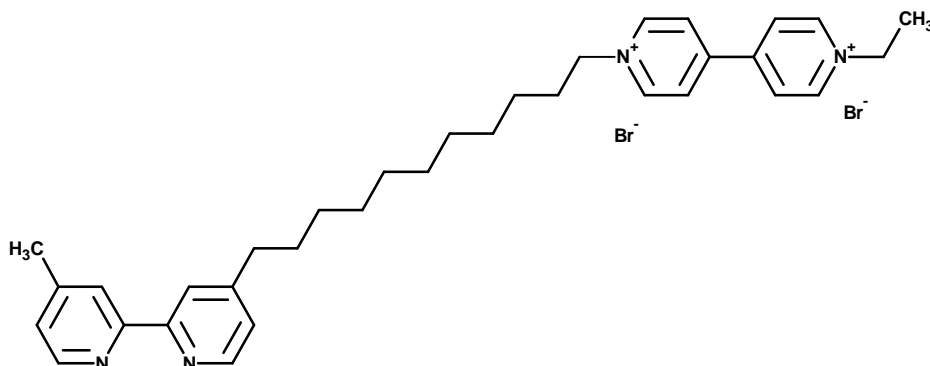
**Masas:** ESI+ 403.17 ( $\text{M}+\text{H}$ )<sup>+</sup>

**$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** 1.14-1.38 (m, 14H), 1.62 (m, 2H), 1.77 (m, 2H) 2.35 (s, 3H), 2.61 (t,  $J=7.7$  Hz, 2H), 3.32 (t,  $J=6.8$  Hz, 2H), 7.05 (m, 2H), 8.17 (m, 2H), 8.48 (m, 2H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** 156.0, 156.0, 152.9, 148.9, 148.8, 148.1, 124.6, 123.9, 122.0, 121.3, 35.5, 34.0, 32.8, 30.4, 29.4, 29.4, 29.3, 29.2, 28.7, 28.1, 21.2.

<b>Análisis Elemental</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
Experimental	65.46	7.65	6.71
Calculado	65.50	7.75	6.94
<b>Fórmula</b>	<b><math>\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{BrN}_2</math></b>		

**Dibromuro de 1-etil-1'-[11-(4'-metil-2,2'-bipiridin-4-il)undecil]-4,4'-bipiridinio (6<sub>11</sub>)**



Se disuelve el 4-(11-bromoundecil)-4'-metil-2,2'-bipiridina (**5<sub>11</sub>**) (702 mg, 1.05 mmol) y bromuro de 1-etil-4-piridin-4-ilpiridinio (**9**) (293 mg, 1.10 mmol) en 10 mL de  $\text{CH}_3\text{CN}$  y se calienta a  $90^\circ\text{C}$  durante 48 h en atmósfera de argón. Precipita un sólido amarillo que se filtra y se lava con acetonitrilo caliente y éter dietílico obteniéndose 394 mg (0.60 mmol) de un sólido amarillo pálido.

**Rdto.** : 61 %

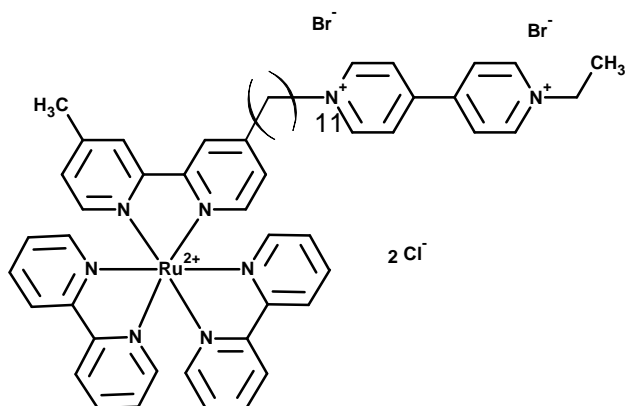
**Masas:** ESI+ 254.17 ( $\text{M}-2\text{Br}$ )<sup>2+</sup> / ESI- 78.92  $\text{Br}^-$

**$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz, DMSO)  $\delta$  (ppm):** 1.17-1.35 (m, 14H), 1.60 (m, 5H), 1.95(m,2H), 2.40 (s, 3H), 2.67 (t,  $J= 7.7$  Hz, 2H), 4.70 (m, 4H), 7.26 (m, 2H), 8.20 (m, 2H), 8.52 (m, 2H), 8.78 (m, 4H), 9.40 (m, 4H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz, DMSO)  $\delta$  (ppm):** 155.2, 155.1, 152.3, 149.0, 148.9, 148.5, 148.4, 147.9, 145.7, 145.6, 126.6, 126.5, 124.8, 124.1, 121.2, 120.4, 60.8, 56.5, 34.5, 30.7, 29.8, 28.8, 28.7, 28.5, 28.3, 25.4, 20.7, 16.27.

Análisis Elemental	%C	%H	%N
Experimental	59.17	6.57	7.96
Calculado	59.17	6.78	8.12
<b>Fórmula</b>	<b>(C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>).1,2H<sub>2</sub>O</b>		

**Diada Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>11</sub>V).**



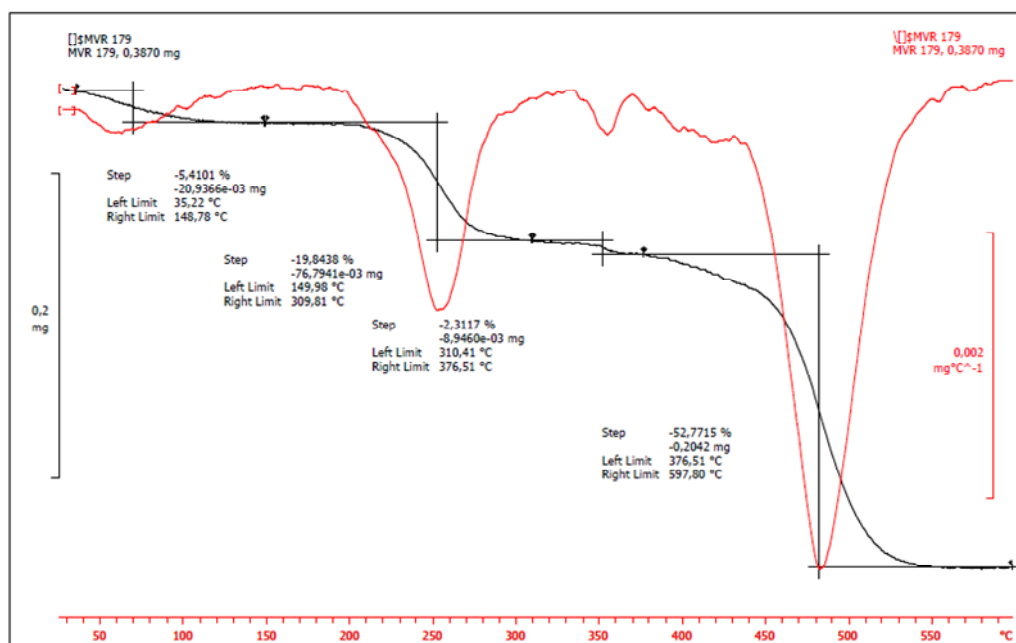
Se disuelve el dibromuro de 1-etil-1'-[11-(4'-metil-2,2'-bipiridin-4-il)undecil]-4,4'-bipiridinio (**6<sub>11</sub>**) (280 mg, 0.418 mmol) y el complejo **Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** (264 mg, 0.544 mmol) en 19 mL de una mezcla 7:3 etanol:agua y se calienta durante 24 h a 110°C bajo atmósfera de argón y en oscuridad. El disolvente se elimina a presión reducida para dar 590 mg de un sólido oscuro que se utiliza sin ninguna purificación.

**Rdto.** : cuantitativo

**Masas:** ESI+ 230.61 (M-2Br<sup>-</sup> -2Cl<sup>-</sup>)<sup>4+</sup> / ESI+ 319.09 (M-2Br<sup>-</sup> -Cl<sup>-</sup>)<sup>3+</sup>

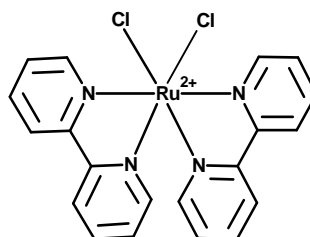
**$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz, DMSO)  $\delta$  (ppm):** 1.20-1.34 (m, 14H), 1.59 (t, 3H), 1.64 (m, 2H), 1.96 (m, 2H), 2.51 (s, 3H), 2.75 (m, 2H), 4.79 (m, 4H), 7.37 (m, 2H), 7.53 (m, 6H), 7.71 (m, 4H), 8.15 (m, 4H), 8.86 (m, 10H), 9.48 (m, 4H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz, DMSO)  $\delta$  (ppm):** 16.32, 20.64, 25.47, 28.46, 28.79, 28.84, 28.94, 29.51, 30.83, 34.43, 55.97, 60.71, 124.40, 124.50, 125.28, 126.60, 127.81, 128.56, 137.74, 137.69, 145.64, 145.79, 148.50, 149.76, 150.22, 150.40, 151.05, 151.12, 151.17, 154.03, 156.02, 156.17, 156.58, 156.62.



***Cis*-Bis(2,2'-bipiridina)dichlororuthenio (II) hidrato**





En un tubo de microondas de 20 mL se introducen 10 mL de agua, NaCl (250 mg, 4.28 mmol), lactosa (263 mg, 0.77 mmol), ascorbato sódico (563 mg, 2.84 mmol), 2,2-bipiridina (650 mg, 4.16 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  (453 mg, 2.18 mmol) y 3.5 mL de HCl 37%. Se calienta en el microondas 5 minutos, 110°C (alcanza 3 bares) se filtra el sólido y se suspende en  $\text{NaHCO}_3$ . Posteriormente se centrifuga y se lava con acetona obteniéndose 855 mg (1.76 mmol) del producto puro.

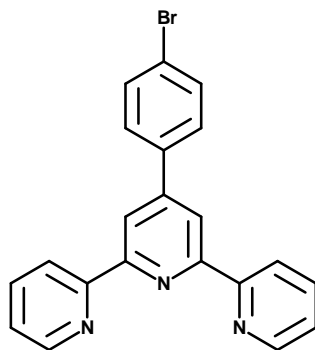
**Rdto.** : 81 %

**$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz, DMSO)  $\delta$  (ppm):** 7.09 (ddd,  $J$ = 1.2, 6.0, 7.3 Hz, 2H), 7.50 (d,  $J$ = 5.7 Hz, 2H), 7.66 (td,  $J$ = 7.8, 1.4 Hz, 2H), 7.75 (ddd,  $J$ = 7.3, 5.9, 1.3 Hz, 2H), 8.05 (td,  $J$ = 7.8, 1.6 Hz, 2H), 8.47 (d,  $J$ = 8.1 Hz, 2H), 8.47 (d,  $J$ = 8.1 Hz, 2H), 8.63 (d,  $J$ = 8.1 Hz, 2H), 9.97 (dd,  $J$ = 5.84, 0.94 Hz, 2H);

**$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz, DMSO)  $\delta$  (ppm):** 122.43, 122.79, 125.19, 125.26, 133.22, 134.48, 151.89, 153.13, 158.14, 160.13.

## Síntesis de las terpiridinas

### 4'-*p*-bromofenil-2, 2':6', 2''-terpiridina (tpyBr)



En un matraz de 500 mL se disuelven la 2-acetilpiridina (5 g, 41,5 mmol) y el *p*-bromobenzaldehído (3,92 g, 21 mmol) en MeOH (175 mL) y NH<sub>4</sub>OH (150 mL) y se agita vigorosamente en presencia de 15 mL de KOH (15% acuosa). Después de 3 días el sólido obtenido de color amarillo verdoso se filtra y se recrystaliza en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Hexano. El sólido de color crema obtenido es la terpiridina pura. Se obtienen 4,2 g, 21.58 mmol.

**Rdto.** : 52 %

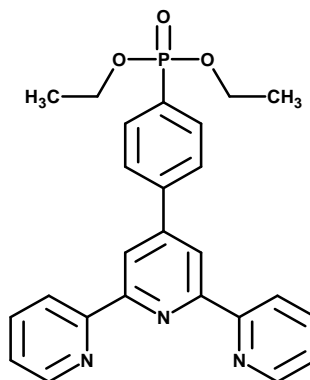
La síntesis de la 4'-*p*-bromofenil-2, 2':6', 2''-terpiridina se ha llevado a cabo también mediante un método sin disolvente que consiste en moler la 2-acetilpiridina (2,4 g, 20 mmol), el *p*-bromobenzaldehído (1,85 g, 10 mmol) y la base (NaOH o KOH, 20 mmol) durante 10 minutos intentando que la velocidad y la presión sean lo más uniformes posibles. El sólido resultante se refluje en una disolución de 6 g de acetato amónico en 25 mL de Ácido acético glacial o en 20 mL de amoniaco al 32% en un tubo sellado durante 2 h. Si se refluje en acetato amónico y ácido acético, se añaden 10 mL de agua Milli Q y precipita un sólido que es la terpiridina esperada bastante pura. Si se refluje en amoniaco se filtra el sólido que de nuevo es la terpiridina. Para purificarlo se recrystaliza en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexano.

**Rdto.** : 24 %

**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** 8.74-8.66 (m, 6H), 7.90 (dt,  $J$ = 1.2, 7.6 Hz, 2H), 7.79 (d,  $J$ = 8.5 Hz, 2H), 7.65 (d,  $J$ = 8.5 Hz, 2H), 7.37 (dd,  $J$ = 5.7, 6.9 Hz, 2H).

**$^{13}\text{C}$ -RMN (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):**  $\delta$  155.8, 149.1, 148.9, 137.3, 137.1, 132.1, 128.9, 123.5, 121.4, 118.7

**Dietil-4'-fenilfosfonato-2, 2':6', 2''-terpiridina ( $\text{tpyP}(\text{OEt})_2$ )**



Una mezcla de bromofenilterpiridina (**tpyBr**) (1 g, 2.557 mmol),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (600 mg, 0.519 mmol), trietilamina (432  $\mu\text{L}$ , 3.1 mmol) y dietilfosfito (400  $\mu\text{L}$ , 3.1 mmol) se agita en tolueno seco a  $90^\circ\text{C}$  durante 1,5 h. La reacción se sigue por cromatografía en placa fina. Cuando la reacción se ha completado se evapora el disolvente y el crudo de reacción se purifica por columna cromatográfica ( $\text{AcOEt}:\text{EtOH}$ , 50:1) obteniéndose 0.7 g (1.57 mmol) de la éster fosfofenilterpiridina (**tpyP(OEt) $_2$** ) como un sólido amarillo.

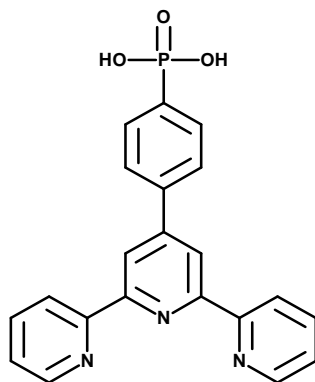
**Rdto.** : 61 %

**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** 8.76-8.70 (m, 4H), 8.67 (dt,  $J$ = 7.94, 1.1 Hz, 2H), 8.01-7.93 (m, 4H), 7.88 (ddd,  $J$ = 9.4, 7.5, 1.8 Hz, 2H), 7.36 (ddd,  $J$ = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 2H), 4.25-4.05 (m, 4H), 1.29 (td, 7.06, 0.5 Hz, 6H).

$^{13}\text{C}$ -RMN (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 156.23, 156.02, 149.21, 149.57, 136.93, 132.53, 132.40, 127.55, 127.35, 123.99, 121.39, 119.03, 62.31, 62.24, 16.43, 16.34

$^{31}\text{P}$ -RMN(121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 18 (s)

**Ácido 4'-fenilfosfónico-2, 2':6', 2''-terpiridina (tpyP)**



Se disuelve la dietil-4'-fenilfosfonato-2, 2':6', 2''-terpiridina (**tpyP(OEt)<sub>2</sub>**) (282 mg, 0,633 mmol) en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco. Se pone en hielo y se añade gota a gota I-TMS (1 mL) se agita a temperatura ambiente durante 7 h. Se elimina el disolvente a presión reducida y se añaden 5 mL de agua Milli Q y se agita durante otros 30 minutos. Se evapora el agua a presión reducida y se lava con tolueno para obtener 200 mg (0.514 mmol) del producto. También puede hidrolizarse a reflujo en HCl al 37% durante 24h.

**Rdto.** : 81 %

$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{DMSO } d_6$ )  $\delta$  (ppm): 9.00 (dt,  $J=8$ , 1.05Hz), 8.95-8.87(m, 4H), 8.42(dt,  $J=7.8$ , 1.6, 2H), 8.16-8.10(m, 2H), 7.95-7.82(m, 2H).

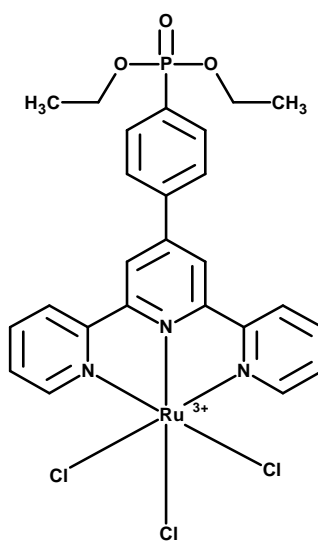
$^{13}\text{C}$ -RMN (75.5 MHz,  $\text{DMSO } d_6$ )  $\delta$  (ppm): 152.5, 151.1, 149.8, 146.6, 141.8, 138.5, 131.5, 131.4, 127.1, 126.9, 126.2, 123.2, 120.3

$^{31}\text{P}$ -RMN(121 MHz,  $\text{DMSO } d_6$ )  $\delta$  (ppm): 11,8 (s, 1P)

**IR-KBr( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3500-3030  $\text{cm}^{-1}$  (banda muy ancha correspondiente a las tensiones OH del ácido que engloban las tensiones CH aromáticas), 2000-1650  $\text{cm}^{-1}$  (sobretonos o bandas de combinación de los aromáticos), 1630-1475  $\text{cm}^{-1}$  (tensiones CC del benceno y CN de las piridina), 1166.86  $\text{cm}^{-1}$  (tensión P=O).

### Síntesis de los complejos con terpiridinas

**Complejo [Ru (Dietil-4'-fenilfosfonato-2, 2':6', 2''-terpiridina)Cl<sub>3</sub> Ru(tpyP(OEt)<sub>2</sub>)Cl<sub>3</sub>**

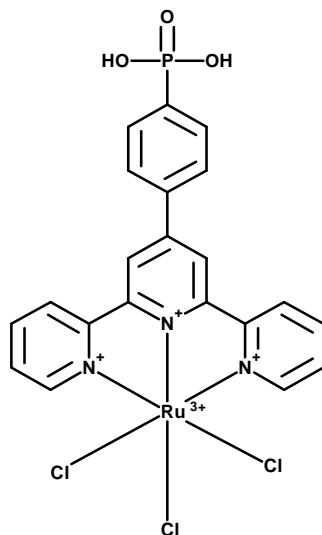


Se disuelve la éster fosfofenil terpiridina (**tpyP(OEt)<sub>2</sub>**) (163.4 mg, 0.366 mmol) en 21 mL de etanol y se añade el RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (96 mg, 0.366 mmol). Posteriormente se calienta a reflujo 4 h. Se deja alcanzar temperatura ambiente y se enfría con un baño de hielo. Se filtra el sólido y se lava con etanol y éter etílico. En el etanol se disuelve el complejo con dos terpiridinas. Se obtienen 185 mg (0.283 mmol) de un sólido marrón rojizo.

**Rdto.** : 77 %

Este producto no se puede caracterizar mediante RMN debido a que el Rutenio del complejo es paramagnético y no se puede observar bien. Se supone que el producto está puro.

**Complejo [Ru (4'-acido fenilfosfónico-2, 2':6', 2''-terpiridine) Cl<sub>3</sub>]  
Ru(tpyP)Cl<sub>3</sub>**

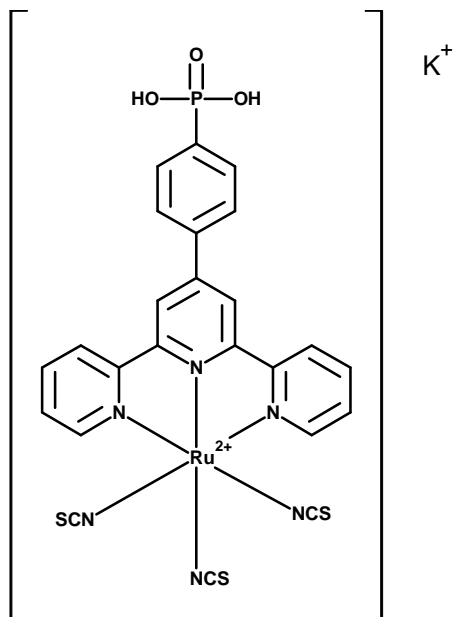


Se suspende el complejo éster de partida **Ru(tpyP(OEt)<sub>2</sub>)Cl<sub>3</sub>** (180 mg, 0.27 mmol) en 60 mL HCl 6N y se calienta a 115° 24 h. Se elimina el disolvente a presión reducida obgteniéndose un sólido marrón rojizo.

**Rdto.** : cuantitativo

Este producto no se puede caracterizar mediante RMN debido a que el Rutenio del complejo es paramagnético y no se puede observar bien. Se supone que el producto está puro.

**Complejo [Ru (4'-acido fenilfosónico-2, 2':6', 2''-terpiridine) NCS<sub>3</sub>]  
Ru(tpyP)(NCS)<sub>3</sub>**



Se disuelve el complejo **Ru(tpyP)Cl<sub>3</sub>** (161 mg, 0.27 mmol) en 8.5 mL de DMF seca y se añade una disolución de KNCS (326 mg, 2.75 mmol) en 2.5 mL de agua Milli Q. Se calienta a 165°C 8 h y tras eliminar el disolvente y lavar con agua fría se obtiene un sólido azul-morado oscuro.

**Rdto.** : cuantitativo

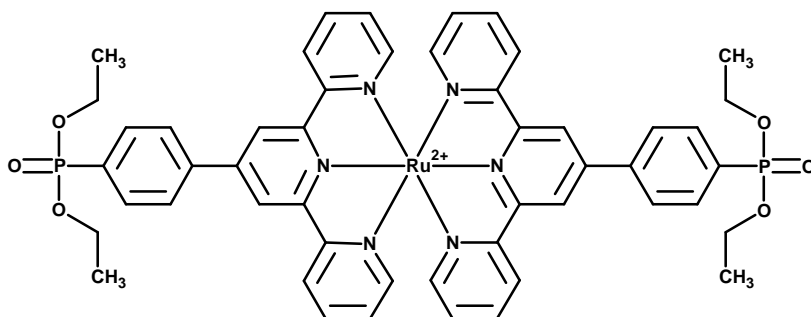
**Masas:** ESI- 664.92 (M-K)<sup>-</sup>

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, DMSO d<sub>6</sub>) δ (ppm):** 9.09-8.53 (m, 6H), 8.32-7.99 (m, 4H), 7.97-7.67 (m, 4H).

**<sup>13</sup>C-RMN (75.5 MHz, DMSO d<sub>6</sub>) δ (ppm):** 118.1, 121.2, 126.2, 126.9, 127.5, 129.1, 131.5, 138.0, 138.5, 142.8, 144.6, 150.0, 151.2, 155.0

**<sup>31</sup>P-RMN(121 MHz, DMSO d<sub>6</sub>) δ (ppm):** 10,45 (s, 1P)

**Complejo [Ru bis(Dietil-4'-fenilfosfonato-2, 2':6', 2''-terpiridina)]  
Ru(tpyP(OEt)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**



Se disuelve la éster fosfofenil terpiridina (**tpyP(OEt)<sub>2</sub>**) (436 mg, 0.979 mmol) en 64 mL de etanol y se añade el RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (101.5 mg, 0.489 mmol) y Et<sub>3</sub>N (102 uL, 0.734 mmol) Posteriormente se calienta a reflujo 4 h. Se deja alcanzar temperatura ambiente y se enfría con un baño de hielo. Se filtra el sólido y se lava con etanol y éter etílico. El compuesto se disuelve en el etanol. Se obtienen 170 mg (0.17 mmol) de un sólido rojizo.

**Rdto.** : 35 %

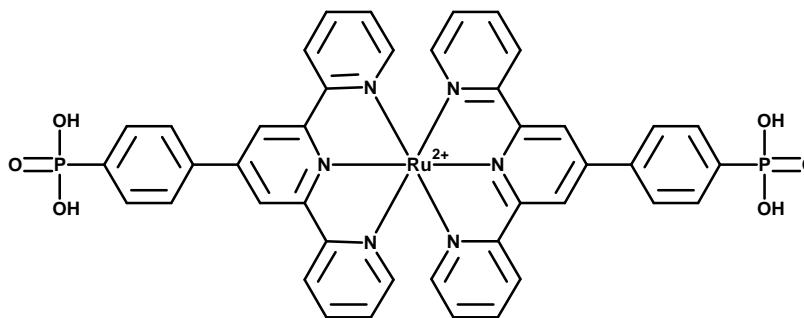
**Masas:** ESI+ 496.11 (M-2Cl)<sup>2+</sup>

**<sup>1</sup>H RMN** (300MHz ; **DMSO d<sub>6</sub>**) : 1.32 (t 3H J=7,04Hz); 4.16 – 4.26 (m 8H J=7.04Hz); 7.29 (m 4H); 7.56 (ddd 4H J<sub>1</sub>=5.50Hz, J<sub>2</sub>=1.37Hz, J<sub>3</sub>=0.49Hz); 8.04-8.11 (m 8H); 8.56 (dd 4H J<sub>1</sub>= 8.64Hz J<sub>2</sub>=3.58Hz); 9.11 (d 4 J=8.08Hz); 9.53 (s 4H).

**<sup>13</sup>C-RMN** (75.5 MHz, **DMSO d<sub>6</sub>**) **δ (ppm):** 16.16, 16.24, 61.93, 62.01, 121.61, 124.89, 127.77, 127.91, 128.10, 132.05, 132.19, 138.10, 139.98, 140.03, 145.74, 152.21, 155.12, 157.83.

**<sup>31</sup>P-RMN**(121 MHz, **DMSO d<sub>6</sub>**) **δ (ppm):** 18.16 (s, 1P)



**Complejo [Ru bis(ácido 4'-fenilfosfonico-2, 2':6', 2''-terpiridina)] Ru(tpyP)<sub>2</sub>**

Se disuelve el complejo **Ru(tpyP(OEt)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** (40 mg, 0.04 mmol) en 10 mL de CH<sub>3</sub>CN seco y manteniendo una atmósfera inerte se añade gota a gota I-TMS (200  $\mu$ l, 1.4 mmol). Se agita en hielo 1h y luego 12 h a temperatura ambiente. Se añaden 2ml MeOH y se agita 2h. Se elimina el disolvente a presión reducida, se añaden 30mL de agua y se filtra el sólido se lava con agua hasta que las aguas de lavado son incoloras obteniéndose 36 mg de un sólido rojo.

**Rdto.** : cuantitativo

**<sup>1</sup>H RMN** (300MHz ; **D<sub>2</sub>O básica**) : 6.86 (t 4H J=6.16 Hz); 7.12 (d, 4H J=5.06 Hz); 4H), 7.58-7.69 (m, 8H), 7.81 (d 4H J=7.15 Hz); 8.33 (d 4H J=8.25 Hz); 8.78 (s, 4H).

**<sup>13</sup>C-RMN** (75.5 MHz, **D<sub>2</sub>O básica**)  $\delta$  (ppm): 120.61, 124.90, 127.70, 128.00, 128.10, 132.05, 132.19, 138.15, 139.98, 141.00, 145.74, 152.21, 155.12, 157.93.

**<sup>31</sup>P-RMN**(121 MHz, **D<sub>2</sub>O básica**)  $\delta$  (ppm): 9.95 (s, 1P)

## Síntesis de los derivados de zirconio

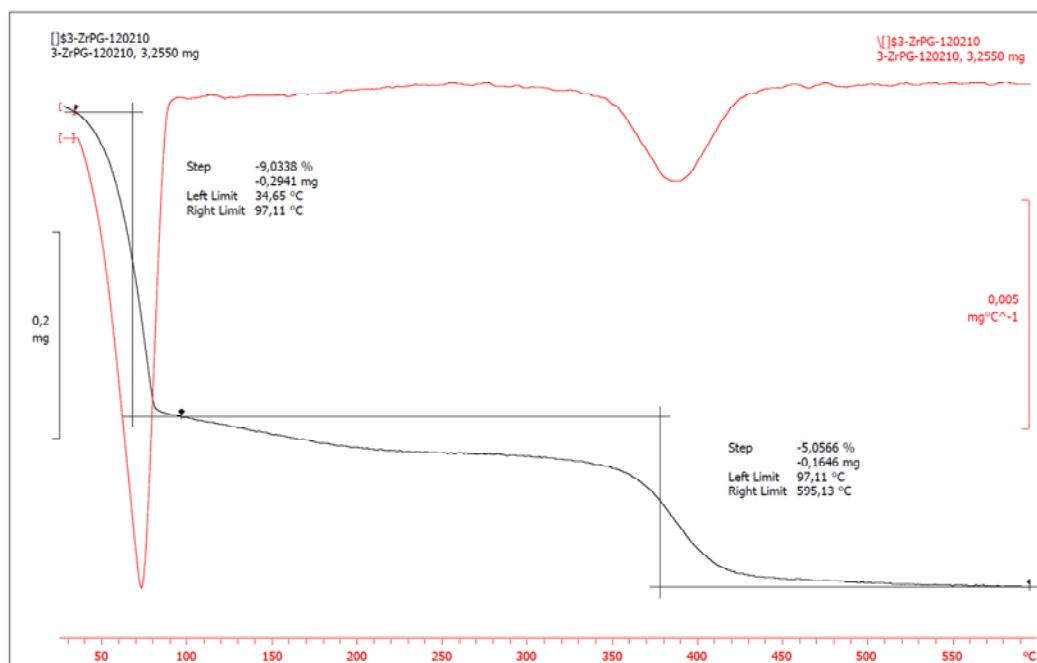
### Síntesis de $\gamma$ -ZrP [ $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ ]

En un recipiente de teflón o polipropileno se disuelven 21.7 g (67.2 mmol) de  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  en 40 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada y se le añaden 13.8 mL (0.80 mol) de HF 50%. Se prepara una segunda disolución de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (410 g, 3.56 mol) en un litro de agua destilada caliente y se añade sobre la mezcla  $\text{ZrOCl}_2/\text{HF}$ . Se completa el volumen de la disolución hasta 1.8 L con agua destilada y se calienta a 100°C durante tres días. Se centrifuga el sólido blanco obtenido y se lava (3x250) mL con agua destilada, manteniendo la suspensión en agitación durante 30 min.

El material resultante de la etapa anterior (aproximadamente 10 g), se suspende en dos litros de HCl 1 N y se mantiene en agitación durante 36 h. Transcurrido ese tiempo, se deja posar el sólido y se decanta la mayor parte del sobrenadante. El producto se separa por centrifugación y se suspende de nuevo en 350 mL de HCl 0.01 N. Se mantiene en agitación 30 min y se centrifuga. Este proceso se repite dos veces más. El material resultante se seca en una estufa durante 24 h a 100°C. Tras este proceso se obtienen 10.4 g de  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ . El producto se acondiciona en un desecador con una disolución saturada de  $\text{BaCl}_2$ . Transcurridos tres días se obtienen 8.3 g (26.1 mmol) de  $\gamma$ -ZrP dihidratada.

### Fórmula: $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Difracción RX		12,2
d (Å)		
MAS $^{31}\text{P}$ -RMN	<b>PO<sub>4</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b>
$\delta$ (ppm)	-27.4 (100)	-14.8 (100)
CP-MAS	<b>PO<sub>4</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b>
$^{31}\text{P}$ -RMN		
$\delta$ (ppm)	-27.6 (100)	-14,2 (235)
TGA	<b>25-550°C</b>	<b>550-900°C</b>
% pérdida de peso	9.2	1.9



### Síntesis de $\gamma$ -ZrP [ $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ ] en Microondas, hidrólisis en condiciones normales

El procedimiento general de síntesis de la forma amónica de la fase gamma en el microondas se lleva a cabo disolviendo en un recipiente de teflón o polipropileno 0.217 g (0.672 mmol) de  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  en 0.40 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada y se le añaden 0.138 mL (0.0080 mol) de HF 50%. Se prepara una segunda disolución de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (4.10 g, 0.0356 mol) en un 10 mL de agua destilada caliente y se añade sobre la mezcla  $\text{ZrOCl}_2/\text{HF}$ . Se completa el volumen de la disolución hasta 18 mL con agua destilada y se calienta 40 minutos a 180°C en el microondas. Se deja enfriar a temperatura ambiente, se centrifuga y se lava con agua 3 veces. Se obtienen casi 200 mg de forma amónica. Una vez obtenida la forma amónica de la fase gamma del fosfato de zirconio se hidroliza en condiciones normales. Para ello se suspende el sólido en 20 mL de HCl 1N durante 36 h. Se centrifugan y se lavan con 3.5 mL de HCl 0.01N. Este proceso se repite cuatro veces más.

### Síntesis de $\gamma$ -ZrP $[\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)]$ en Microondas, hidrólisis en el microondas.

Se sigue el procedimiento general de preparación de forma amónica de la fase gamma de fosfato de zirconio en el microondas descrito anteriormente.

Se hidroliza con 20mL de HCl 1N durante 17 minutos a 90°C. Se centrifuga y se lava con 3.5 mL de HCl 0.01N 45 segundos a 70°C. Este proceso se repite cuatro veces más. Se seca en la estufa a 100°C 24 h y se acondiciona en un desecador con  $\text{BaCl}_2$  durante 3 días. Se obtienen 369.2 mg de  $\gamma$ -ZrP.

Rayos X ( $\text{\AA}$ )		12.20	
	%C	%H	%N
Análisis Elemental Experimental	0.03	1.91	0.03
Análisis Elemental Calculado	0.00	1.89	0.00
Fórmula molecular	$(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{O})_{200}$		
Cantidad de material		369.2mg	
Referencia		T322	

### Intercalación de hidroccloruros de aminas en $\gamma$ -ZrP

#### Procedimiento general de intercalación de hidroccloruros de aminas en $\gamma$ -ZrP a temperatura ambiente

##### Método A

Se dispersan 100 mg de  $\gamma$ -ZrP en 10 mL de una disolución 0,1M del cloruro de amonio de la amina deseada en agua Milli Q. Se agita durante 15 minutos. Se valora con una disolución 0,1M de la misma amina en agua Milli Q hasta que el pH se mantenga constante en 9 y controlando el proceso con un titroprocesador automático. La suspensión resultante se centrifuga, se lava con tres porciones de agua y se mantiene a 100°C durante 4 h. Posteriormente se acondiciona con un desecador que contenga una disolución saturada de  $\text{BaCl}_2$ .

## Método B

A una determinada cantidad de fase  $\gamma$ -ZrP suspendida en agua (habitualmente 100 ml por g de sólido) se le añaden 4 equivalentes de la amina correspondiente disuelta en acetona. Tras 48 h agitando a temperatura ambiente, se centrifuga el material y se realizan dos lavados con acetona y dos lavados con agua. El sólido permanece a 100°C durante 24 h y posteriormente se acondiciona en un desecador con disolución saturada de BaCl<sub>2</sub>.

### *Intercalación de butilamina en $\gamma$ -ZrP*

El material se prepara según el procedimiento general (Método A) descrito anteriormente a partir de 700 mg (2.19 mmol) de  $\gamma$ -ZrP, 70 mL de una disolución 0.1M de cloruro de butilamonio y butilamina. Se obtienen 743 mg del material deseado.



#### Difracción RX

d (Å) 18,02

#### Análisis Elemental

	%C	%H	%N
Experimental	11,27	3,64	3,28
Calculado	11,29	3,67	3,29

#### TGA

	25-150°C	150-300°C	300-550°C	550-1000°C
% pérdida en peso	4,1	14,52	5,03	2,91

### ***Intercalación de hexilamina en $\gamma$ -ZrP***

El material se prepara según el procedimiento general (Método A) descrito anteriormente a partir de 700 mg (2.19 mmol) de  $\gamma$ -ZrP, 70 mL de una disolución 0.1M de cloruro de hexilamonio y hexilamina. Se obtienen 896 mg del material deseado.



#### **Difracción RX**

d (Å)

22,18

#### **Análisis Elemental**

	%C	%H	%N
Experimental	18,50	4,70	3,55
Calculado	17,95	4,75	3,49

<b>TGA</b>	<b>25-150°C</b>	<b>150-300°C</b>	<b>300-550°C</b>	<b>550-1000°C</b>
% pérdida en peso	3,6	7,5	17,8	3,9

### ***Intercalación de octilamina en $\gamma$ -ZrP***

El material se prepara según el procedimiento general (Método A) descrito anteriormente a partir de 500 mg (1.57 mmol) de  $\gamma$ -ZrP, 50 mL de una disolución 0.1 M de cloruro de octilamonio y octilamina. Se obtienen 657 mg del material deseado.



#### **Difracción RX**

d (Å)

26,66

<b>Análisis Elemental</b>	%C	%H	%N
Experimental	26,01	5,95	3,79
Calculado	25,34	5,90	3,69

<b>TGA</b>	<b>25-150°C</b>	<b>150-300°C</b>	<b>300-550°C</b>	<b>550-1000°C</b>
% pérdida en peso	3,7	7,5	19,7	4,4

## Procedimiento general de intercalación de hidroclouros de aminas en $\gamma$ -ZrP en Microondas con aminas

A una determinada cantidad de fase gamma suspendida en agua (10mg/mL) se le añaden 4 equivalentes de la amina correspondiente disuelta en acetona. Se calienta 11 minutos a 105°C en el microondas. Se centrifuga el material y se realizan dos lavados con acetona y dos lavados con agua. El sólido permanece a 100°C 24h y luego se acondiciona en un desecador con BaCl<sub>2</sub>.

### Intercalación de butilamina en $\gamma$ -ZrP con MW

Rayos X (Å)	17.9		
	%C	%H	%N
Análisis Elemental Experimental	12.19	3.92	3.59
Análisis Elemental Calculado	12.12	4.12	3.53
Fórmula molecular	(ZrPO <sub>4</sub> ) <sub>100</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>100</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>150</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N) <sub>96</sub>		

### Intercalación de hexilamina en $\gamma$ -ZrP con MW

Rayos X (Å)	21.2		
	%C	%H	%N
Análisis Elemental Experimental	18.99	4.75	3.32
Análisis Elemental Calculado	18.66	4.49	3.63
Fórmula molecular	(ZrPO <sub>4</sub> ) <sub>100</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>100</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>10</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N) <sub>100</sub>		

### Intercalación de octilamina en $\gamma$ -ZrP con MW

Rayos X (Å)	24.2		
	%C	%H	%N
Análisis Elemental Experimental	23.03	5.18	3.15
Análisis Elemental Calculado	23.00	5.21	3.35
Fórmula molecular	(ZrPO <sub>4</sub> ) <sub>100</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>100</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>30</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> N) <sub>100</sub>		

***Intercalación de decilamina en  $\gamma$ -ZrP con MW***

<b>Rayos X (Å)</b>	25.4 y 12.7		
	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
<b>Análisis Elemental Experimental</b>	27.20	5.67	2.98
<b>Análisis Elemental Calculado</b>	27.21	5.73	3.17
<b>Fórmula molecular</b>	$(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{N})_{100}$		

También se llevó a cabo la intercalación de hidroccloruros de amonios (Método A), este método fue descartado debido a las dificultades en su proceso (era necesario realizar paso de gases para la preparación del amonio correspondiente) y a que los materiales obtenidos eran de peor calidad.

***Escalado de la intercalación de aminas en  $\gamma$ -ZrP con MW***

Se escala el procedimiento general de la intercalación de aminas en  $\gamma$ -ZrP con distintas cantidades. Como en el procedimiento general de intercalación de aminas en  $\gamma$ -ZrP se suspende la  $\gamma$ -ZrP en 10 mL de agua y se añaden 4 equivalentes de la amina disueltos en 10 mL de acetona. Se calienta 11 minutos a 105°C.

<b><math>\gamma</math>-ZrP inicial(mg)</b>	<b>Fórmula molecular</b>		<b>Distancia Interlaminar (Å)</b>	<b><math>^{31}\text{P}</math>-MAS-RMN <math>\delta</math>(ppm)</b>
	<b><math>(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{O})_c(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N})_d</math></b>			
	<b>c</b>	<b>d</b>		
100	150	96	18.08	-10.51, -13.31, -25.64, -26.22
500	100	96	18.02	-10.51, -13.31, -25.64, -26.22
1000	100	99	18.02	-10.63, -13.31, - 25.71, -26.26
2000	100	98	17.96	10.46, -13.20, -25.58, -26.16



***Intercalación de aminas en fase alpha en microondas con distintas cantidades***

Se lleva a cabo el mismo procedimiento general de intercalación de aminas en microondas pero utilizando la fase alpha.

Se suspende la  $\alpha$ -ZrP en 10 mL de agua y se añaden 4 equivalentes de la amina disueltos en 10 mL de acetona. Se calienta 11 minutos a 105°C.

$\alpha$ -ZrP inicial(mg)	Fórmula molecular		Distancia Interlaminar (Å)	<sup>31</sup> P-MAS-RMN $\delta$ (ppm)
	$\text{Zr}_{100}(\text{HPO}_4)_{200}(\text{H}_2\text{O})_c(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N})_d$ c	d		
100	90	150	18.14	-16.21
300	55	173	18.46	-15.30
500	20	172	18.59	-15.30

## **Preparación de los materiales**

### ***Procedimiento general para el intercambio moléculas orgánicas en fase $\gamma$ -ZrP***

Se suspende la fase  $\gamma$ -ZrP en una disolución de agua: acetona al 50% (10 mg/mL) y se calienta a 80°C durante 35 minutos para su exfoliación. Sobre esta suspensión se añade el complejo disuelto en una disolución de agua : acetona al 50% también. La mezcla se mantiene en agitación a 80°C durante 72 h. El sólido se centrifuga y se lava tres veces con la disolución de agua:acetona. Por último, el material se seca en una estufa a 100°C durante 24 h y se acondiciona durante 72 h en un desecador que contiene una disolución saturada de BaCl<sub>2</sub>.

### ***Procedimiento general preparación de materiales en el MW.***

En este caso no es necesario exfoliar la fase  $\gamma$ -ZrP. Se suspende la fase  $\gamma$ -ZrP y el complejo de rutenio correspondiente en una disolución de agua y acetona. Se sella el tubo de Microondas y se calienta un tiempo a una temperatura determinada. El sólido se centrifuga y se lava 3 veces con agua destilada. Por último el material se seca en una estufa a 100°C durante 24 h y se acondiciona en un desecador que contiene una disolución saturada de BaCl<sub>2</sub>.

### ***Materiales con moléculas orgánicas***

### ***Materiales con moléculas complejos de rutenio y aceptores electrónicos separadas.***

## **MATERIAL 5.**

Según el procedimiento general descrito, en la página 284, se suspende 1 g (3.13 mmol) de  $\gamma$ -ZrP en 100 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona. Tras

la correspondiente adición del complejo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (711 mg, 0.949 mmol) disuelto en 100 mL de agua Milli Q y tratamiento del material se obtienen 1.3205 g de Material 5 de color naranja.

Rayos X (Å)	19.6, 9.9		
	%C	%H	%N
Análisis Elemental Experimental	17.49	2.78	3.50
Análisis Elemental Calculado	17.23	2.47	4.02
Fórmula molecular	$(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{O})_{300}(\text{RuC}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6)_{22}$		
Análisis Experimental TXRF	Ru	P	Zr
$C_e \cdot \varphi$	0.03	0.32	0.16
Fórmula molecular TXRF	$\text{Zr}_{100}\text{P}_{198}\text{Ru}_{18}$		
	$\gamma\text{-ZrP}$	Complejo	Material
Cantidades	1.00 g	711 mg	1.3205 g

## MATERIAL 6.

Según el procedimiento general descrito en la página 284, se suspende 1 g (3.13 mmol) de  $\gamma\text{-ZrP}$  en 100 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona. Tras la correspondiente adición del complejo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (234 mg, 0.313 mmol) disuelto en 100 mL de agua Milli Q y tratamiento del material se obtienen 1.244 g de Material 6 de color naranja.

Rayos X (Å)	20.0 17.8		
	%C	%H	%N
Análisis Elemental Experimental	15.85	3.11	2.12
Análisis Elemental Calculado	15.98	3.16	2.16
Fórmula molecular	$(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{O})_{200}(\text{RuC}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6)_{11}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{80}$		
Análisis Experimental TXRF	Ru	P	Zr
$C_e \cdot \varphi$	0.05	1.06	0.54
Fórmula molecular TXRF	$\text{Zr}_{100}\text{P}_{195}\text{Ru}_9$		
	$\gamma\text{-ZrP}$	Complejo	Material
Cantidades	1.00 g	234.55 mg	1.244 g

### MATERIAL 13.

Según el procedimiento general descrito en la página 284, se suspende 1 g (3.13 mmol) de  $\gamma$ -ZrP en 100 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona. Tras la correspondiente adición del complejo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (678 mg, 0.906 mmol) disuelto en 100 mL de agua Milli Q y tratamiento del material se obtienen 1.360 g de Material 13 de color naranja.

Rayos X (Å)	19.3 9.7		
	%C	%H	%N
Análisis Elemental Experimental	16.11	2.53	3.67
Análisis Elemental Calculado	16.02	2.49	3.74
Fórmula molecular	$(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{O})_{200}(\text{RuC}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6)_{19}$		
Cantidades	$\gamma$ -ZrP	Complejo	Material
	1.00 g	678 mg	1.3600 g

### MATERIAL 7.

Según el procedimiento general descrito en la página 284, se suspenden 500 mg (1.57 mmol) de  $\gamma$ -ZrP en 50 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona. Tras la correspondiente adición del complejo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (234 mg, 0.313 mmol) y del MD (116 mg, 0.313 mmol) disueltos en 23.5 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona y del tratamiento del material se obtienen 562.6 mg de Material 7 de color naranja.

Rayos X (Å)	16.4		
	%C	%H	%N
Análisis Elemental Experimental	11.87	2.41	2.34
Análisis Elemental Calculado	11.75	2.61	2.21
Fórmula molecular	$(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{O})_{200}(\text{RuC}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6)_4(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2)_{18}$		
Cantidades	$\gamma$ -ZrP	Complejo	Material
	500 mg	234.5 mg + 116.6 mg	562.6 mg

### MATERIAL 8.

Según el procedimiento general descrito en la página 284, se suspenden 500 mg (1.57 mmol) de  $\gamma$ -ZrP en 50 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona. Tras la correspondiente adición del complejo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (234 mg, 0.313 mmol) y del **P** (138 mg, 0.313 mmol) disueltos en 23.5 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona y del tratamiento del material se obtienen 540.9 mg de Material 8 de color naranja.

Rayos X (Å)	14.4		
	%C	%H	%N
Análisis Elemental Experimental	12.82	2.45	2.29
Análisis Elemental Calculado	12.60	2.62	2.67
Fórmula molecular	$(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{O})_{200}(\text{RuC}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6)_6(\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2)_{19}$		
Cantidades	$\gamma$ -ZrP	Complejo	Material
	0.50 g	234.5 mg + 137.9 mg	540.9 mg

### MATERIAL 9.

Según el procedimiento general descrito en la página 284, se suspenden 500 mg (1.57 mmol) de  $\gamma$ -ZrP en 50 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona. Tras la correspondiente adición del complejo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (234 mg, 0.313 mmol) y del **D** (108mg, 0.313mmol) disueltos en 23.5 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona y del tratamiento del material se obtienen 540 mg de Material 9 de color naranja.

Rayos X (Å)	12.2		
	%C	%H	%N
Análisis Elemental Experimental	9.71	1.94	2.01
Análisis Elemental Calculado	9.89	1.91	2.08
Fórmula molecular	$(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{O})_{100}(\text{RuC}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6)_4(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2)_{14}$		
Cantidades	$\gamma$ -ZrP	Complejo	Material
	0.50 g	234.5 mg + 107.7 mg	540 mg

**MATERIAL 10.**

Según el procedimiento general descrito en la página 284, se suspenden 500 mg (1.57 mmol) de  $\gamma$ -ZrP en 50 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona. Tras la correspondiente adición del complejo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (469 mg, 0.626 mmol) y del **D** (108 mg, 0.313 mmol) disueltos en 47 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona y del tratamiento del material se obtienen 565.1 mg de Material 10 de color naranja.

<b>Rayos X (<math>\text{\AA}</math>)</b>	19.6 12.2		
	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
<b>Análisis Elemental Experimental</b>	11.34	2.09	2.53
<b>Análisis Elemental Calculado</b>	12.04	2.00	2.61
<b>Fórmula molecular</b>	$(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{O})_{100}(\text{RuC}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6)_7(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2)_{13}$		
	<b><math>\gamma</math>-ZrP</b>	<b>Complejo</b>	<b>Material</b>
<b>Cantidades</b>	0.50 g	469 mg + 107.7 mg	565.1 mg

**MATERIAL 11.**

Según el procedimiento general descrito en la página 284, se suspenden 500 mg (1.57 mmol) de  $\gamma$ -ZrP en 50 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona. Tras la correspondiente adición del complejo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (469 mg, 0.626 mmol) y del **MD** (116 mg, 0.313 mmol) disueltos en 47 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona y del tratamiento del material se obtienen 617.9 mg de Material 11 de color naranja.

<b>Rayos X (<math>\text{\AA}</math>)</b>	16.5		
	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
<b>Análisis Elemental Experimental</b>	13.72	2.60	2.68
<b>Análisis Elemental Calculado</b>	13.63	2.62	2.75
<b>Fórmula molecular</b>	$(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{O})_{200}(\text{RuC}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6)_8(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2)_{15}$		
	<b><math>\gamma</math>-ZrP</b>	<b>Complejo</b>	<b>Material</b>
<b>Cantidades</b>	0.50 g	469 mg + 116.6 mg	617.9 mg

## MATERIAL 12.

Según el procedimiento general descrito en la página 284, se suspenden 500 mg (1.57 mmol) de  $\gamma$ -ZrP en 50 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona. Tras la correspondiente adición del complejo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (469 mg, 0.626 mmol) y del **P** (138mg, 0.313mmol) disueltos en 47 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona y del tratamiento del material se obtienen 569.1 mg de Material 12 de color naranja.

Rayos X ( $\text{\AA}$ )	14.4		
	%C	%H	%N
Análisis Elemental Experimental	11.92	2.26	2.70
Análisis Elemental Calculado	11.91	2.50	2.61
Fórmula molecular	$(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{O})_{200}(\text{RuC}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6)_8(\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2)_{12}$		
	$\gamma$ -ZrP	Complejo	Material
Cantidades	0.50 g	469 mg + 137.8 mg	617.9 mg

## MATERIAL 14.

Según el procedimiento general descrito en la página 284, se suspenden 300 mg del Material 5 y el **D** (141 mg, 0.409 mmol) en 60 mL de agua Milli Q. Tras el tratamiento del material se obtienen 257.6 mg de Material 14 de color naranja.

Rayos X ( $\text{\AA}$ )	19.2 9.8		
	%C	%H	%N
Análisis Elemental Experimental	16.20	2.55	3.40
Análisis Elemental Calculado	16.37	2.55	3.74
Fórmula molecular	$(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{O})_{200}(\text{RuC}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6)_{17}(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2)_6$		
	Material 5	Diquat	Material
Cantidades	0.30 g	140.7 mg	257.6 mg

**MATERIAL 15.**

Según el procedimiento general descrito en la página 284, se suspenden 300 mg del Material 5 y **MD** (152 mg, 0.409 mmol) en 60 mL de agua Milli Q. Tras el tratamiento del material se obtienen 267.9 mg de Material 15 de color naranja.

<b>Rayos X (Å)</b>	19.2 9.8		
	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
<b>Análisis Elemental Experimental</b>	16.36	2.54	3.44
<b>Análisis Elemental Calculado</b>	16.01	2.57	3.58
<b>Fórmula molecular</b>	$(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{O})_{200}(\text{RuC}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6)_{16}(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2)_6$		
<b>Cantidades</b>	<b>Material 5</b>	<b>Metildiquat</b>	<b>Material</b>
	0.30 g	152.2 mg	267.9 mg

**MATERIAL 16.**

Según el procedimiento general descrito en la página 284, se suspenden 300 mg del Material 5 y el **P** (180 mg, 0.409 mmol) en 60 mL de agua Milli Q. Tras el tratamiento del material se obtienen 261.9 mg de Material 16 de color naranja.

<b>Rayos X (Å)</b>	19.3 9.8		
	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
<b>Análisis Elemental Experimental</b>	15.89	2.46	3.42
<b>Análisis Elemental Calculado</b>	15.73	2.55	3.59
<b>Fórmula molecular</b>	$(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{O})_{200}(\text{RuC}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6)_{16}(\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2)_6$		
<b>Cantidades</b>	<b>Material 5</b>	<b>Paraquat</b>	<b>Material</b>
	0.30 g	180 mg	261.9 mg

**MATERIAL 17.**

Según el procedimiento general descrito en la página 284, se suspenden 300 mg del Material 6 y el **D** (422 mg, 1.22 mmol) en 60 mL de agua Milli Q. Se calienta



a 80°C con agitación 94 h. Tras el tratamiento del material se obtienen 259.5 mg de Material 17 de color naranja.

Rayos X (Å)	18.1		
	%C	%H	%N
Análisis Elemental Experimental	14.96	2.58	2.58
Análisis Elemental Calculado	14.95	2.79	2.53
Fórmula molecular	$(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{O})_{180}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{43}(\text{RuC}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6)_{10}(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2)_7$		
Cantidades	Material 6	Diquat	Material
	0.30 g	422 mg	259.5 mg

## MATERIAL 18.

Según el procedimiento general descrito en la página 284, se suspenden 300 mg del Material 6 y el **MD** (457 mg, 1.22 mmol) en 60 mL de agua Milli Q. Se calienta a 80°C con agitación 94 h. Tras el tratamiento del material se obtienen 252.2 mg de Material 18 de color naranja.

Rayos X (Å)	17.8		
	%C	%H	%N
Análisis Elemental Experimental	15.12	2.63	2.58
Análisis Elemental Calculado	14.95	2.79	2.53
Fórmula molecular	$(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{O})_{200}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{35}(\text{RuC}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6)_{10}(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2)_8$		
Análisis Exp. TXRF $C_e \cdot \varphi$	Ru	P	Zr
	0.03	0.48	0.21
Fórmula molecular TXRF	$\text{Zr}_{100}\text{P}_{232}\text{Ru}_{13}$		
Cantidades	Material 6	Metildiquat	Material
	0.30 g	457 mg	252.2 mg

**MATERIAL 19.**

Según el procedimiento general descrito en la página 284, se suspenden 300 mg del Material 6 y el **P** (540 mg, 1.22 mmol) en 60 mL de agua Milli Q. Se calienta a 80°C con agitación 94 h. Tras el tratamiento del material se obtienen 248.0 mg de Material 19 de color naranja.

<b>Rayos X (Å)</b>	17.8		
	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
<b>Análisis Elemental Experimental</b>	15.00	2.60	2.58
<b>Análisis Elemental Calculado</b>	15.01	2.69	2.57
<b>Fórmula molecular</b>	$(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{O})_{150}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{40}(\text{RuC}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6)_{10}(\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2)_7$		
	<b>Ru</b>	<b>P</b>	<b>Zr</b>
<b>Análisis Exp. TXRF <math>C_e \cdot \varphi</math></b>	0.04	0.71	0.35
<b>Fórmula molecular TXRF</b>	$\text{Zr}_{100}\text{P}_{199}\text{Ru}_{11}$		
	<b>Material 6</b>	<b>Paraquat</b>	<b>Material</b>
<b>Cantidades</b>	0.30 g	540 mg	248 mg

**MATERIAL 22.**

Según el procedimiento general descrito en la página 284, se suspenden 500 mg de  $\gamma$ -ZrP preintercalada con hexilamina en 50 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona. Tras la correspondiente adición del complejo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (469 mg, 0.626 mmol) y del **D** (108 mg, 0.313 mmol) disueltos en 47 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona y del tratamiento del material se obtienen 432.8 mg de Material 22 de color naranja.

Rayos X (Å)	26.7 22.7		
	%C	%H	%N
Análisis Elemental Experimental	23.95	4.23	3.31
Análisis Elemental Calculado	18.69	4.99	3.67
Fórmula molecular	$(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{O})_{180}(\text{RuC}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6)_1(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N})_{100}$		
Cantidades	$\gamma\text{-ZrP}$	Complejo	Material
	0.50 g	469 mg + 108 mg	432.8 mg

### *Materiales con complejos unidos a viológenos, diadas*

#### **MATERIAL 23.**

Según el procedimiento general descrito en la página 284, se suspenden 150 mg (0.467 mmol) de  $\gamma\text{-ZrP}$  en 15 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona. Tras la correspondiente adición del complejo de Rutenio  $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{C}_1\text{V})_2$  (28 mg, 0.017 mmol) disuelto en 16 mL de una disolución al 4% de DMSO en agua Milli Q y del tratamiento del material se obtienen 147 mg de Material 23 de color naranja.

Rayos X (Å)	16		
	%C	%H	%N
Análisis Elemental Experimental	10.54	2.81	1.39
Análisis Elemental Calculado	10.46	2.38	2.18
Fórmula molecular	$(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{O})_{200}(\text{C}_{56}\text{H}_{52}\text{N}_{10}\text{Ru})_4(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{35}$		
Cantidades	$\gamma\text{-ZrP}$	Complejos	Material
	150 mg	28 mg	147 mg

## MATERIAL 25.

Según el procedimiento general descrito en la página 284, se suspenden 400 mg (1.253 mmol) de  $\gamma$ -ZrP en 40 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona. Tras la correspondiente adición del complejo de Rutenio **Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>1</sub>V)<sub>2</sub>** (493.1 mg, 0.269 mmol) disuelto en 50 mL de una disolución al 50% de de agua Milli Q: acetona y del tratamiento del material se obtienen 462 mg de Material 25 de color naranja.

Rayos X (Å)	15.7		
	%C	%H	%N
Análisis Elemental Experimental	12.98	2.61	2.20
Análisis Elemental Calculado	12.93	2.66	2.23
Fórmula molecular	(ZrPO <sub>4</sub> ) <sub>100</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>100</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>180</sub> (C <sub>56</sub> H <sub>52</sub> N <sub>10</sub> Ru) <sub>6.2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>24</sub>		
Cantidades	$\gamma$ -ZrP	Complejos	Material
	400 mg	493 mg	462 mg

## MATERIAL 30.

Según el procedimiento general descrito en la página 284, se suspenden 400 mg de  $\gamma$ -ZrP preintercalada con octilamina en 40 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona. Tras la correspondiente adición del complejo de Rutenio **Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>1</sub>V)<sub>2</sub>** (291 mg, 0.134 mmol) disuelto en 29 mL de una disolución al 50% de de agua Milli Q: acetona y del tratamiento del material se obtienen 269 mg de Material 30.

Rayos X (Å)	22.6 25.2		
	%C	%H	%N
Análisis Elemental Experimental	18.35	3.69	2.60
Análisis Elemental Calculado	18.27	3.78	2.62
Fórmula molecular	(ZrPO <sub>4</sub> ) <sub>100</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>100</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> (C <sub>56</sub> H <sub>52</sub> N <sub>10</sub> Ru) <sub>1.7</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>17</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> N) <sub>54</sub>		

Cantidades	$\gamma$ -ZrP	Complejos	Material
	400 mg	291 mg	269 mg

#### MATERIAL 24.

Según el procedimiento general descrito en la página 284, se suspenden 500 mg (1.57 mmol) de  $\gamma$ -ZrP en 50 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona. Tras la correspondiente adición del complejo de Rutenio **[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>V** (120 mg, 0.054 mmol) disuelto en 50 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona y del tratamiento del material se obtienen 478.4 mg de Material 24 de color naranja muy pálido.

Rayos X (Å)	11.2		
	%C	%H	%N
Análisis Elemental Experimental	5.32	2.03	2.65
Análisis Elemental Calculado	5.27	2.48	2.55
Fórmula molecular	(ZrPO <sub>4</sub> ) <sub>100</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>100</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>200</sub> (C <sub>74</sub> H <sub>62</sub> N <sub>14</sub> Ru <sub>2</sub> ) <sub>2.1</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>350</sub>		
	$\gamma$ -ZrP	Complejos	Material
Cantidades	500 mg	120 mg	478.4 mg

#### MATERIAL 29.

Según el procedimiento general descrito en la página 284, se suspenden 400 mg (1.25 mmol) de  $\gamma$ -ZrP en 40 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona. Tras la correspondiente adición del complejo de Rutenio **Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>1</sub>V)**. (235 mg, 0.172 mmol) disuelto en 23.5 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona y del tratamiento del material se obtienen 543 mg de Material 29.

Rayos X (Å)	19.3		
	%C	%H	%N
Análisis Elemental Experimental	20.00	3.58	2.37
Análisis Elemental Calculado	20.33	3.57	2.66

<b>Fórmula molecular</b>	$(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{O})_{200}(\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{Ru})_{11}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{100}$		
<b>Cantidades</b>	<b><math>\gamma</math>-ZrP</b>	<b>Complejo</b>	<b>Material</b>
	400mg	235mg	543mg

**MATERIAL 32.**

Según el procedimiento general descrito en la página 284, se suspenden 400 mg (1.25 mmol) de  $\gamma$ -ZrP en 40 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona. Tras la correspondiente adición del complejo de Rutenio **Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>V)**. (334 mg, 0.312 mmol) disuelto en 33.4 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona y del tratamiento del material se obtienen 516 mg de Material 32.

<b>Rayos X (Å)</b>	19.27 17.15		
	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
<b>Análisis Elemental Experimental</b>	15.37	2.94	2.49
<b>Análisis Elemental Calculado</b>	15.08	2.76	2.99
<b>Fórmula molecular</b>	$(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{O})_{210}(\text{C}_{47}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{Ru})_{11}$		
	<b>Ru</b>	<b>P</b>	<b>Zr</b>
<b>Análisis Exp. TXRF C<sub>e</sub> · ϕ</b>	0.03	0.52	0.31
<b>Fórmula molecular TXRF</b>	$\text{Zr}_{100}\text{P}_{169}\text{Ru}_9$		
<b>Cantidades</b>	<b><math>\gamma</math>-ZrP</b>	<b>Complejo</b>	<b>Material</b>
	400 mg	334 mg	516 mg

**MATERIAL 46.**

Según el procedimiento general de preparación de materiales en el microondas descrito en la página 284, se suspenden 100 mg (0.313 mmol) de  $\gamma$ -ZrP y el complejo de Rutenio **Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>V)** (84 mg, 0.078 mmol) en 18.5 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona. Se calienta 21 minutos a 150°C. Tras el correspondiente tratamiento del material se obtienen 104 mg de Material 46 de color naranja.

<b>Rayos X (Å)</b>	16.4		
	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
<b>Análisis Elemental Experimental</b>	9.77	2.32	1.74
<b>Análisis Elemental Calculado</b>	9.71	2.42	1.93
<b>Fórmula molecular</b>	$(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{O})_{200}(\text{C}_{47}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{Ru})_{6.4}$		
<b>Cantidades</b>	<b><math>\gamma</math>-ZrP</b>	<b>Complejo</b>	<b>Material</b>
	100 mg	83.5 mg	104 mg

#### MATERIAL 64 Fase gamma- butilamina + Complejo.

Según el procedimiento general descrito en la página 284, se suspenden 200 mg (0.520 mmol) de  $\gamma$ -ZrP preintercalada con butilamina en 20 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona. Tras la correspondiente adición del complejo de Rutenio **Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>V)** (137.3 mg, 0.130 mmol) disuelto en 13.7 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona y del tratamiento del material se obtienen 222.3 mg de Material 64 de color naranja.

<b>Rayos X (Å)</b>	20.23		
	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
<b>Análisis Elemental Experimental</b>	23.41	4.39	3.42
<b>Análisis Elemental Calculado</b>	23.65	4.18	3.36
<b>Fórmula molecular</b>	$(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{O})_{340}(\text{C}_{47}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{Ru})_{16}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{100}$		
<b>Cantidades</b>	<b><math>\gamma</math>-ZrP-butilamina</b>	<b>Complejo</b>	<b>Material</b>
	200 mg	137.3 mg	222.3 mg

#### MATERIAL 65 Fase gamma- butilamina + Complejo MW.

Según el procedimiento general de preparación de materiales en el microondas descrito en la página 284, 200 mg (0.542 mmol) de  $\gamma$ -ZrP preintercalada con butilamina en 20 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona.y el complejo de Rutenio **Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>V)** (137.3 mg, 0.130 mmol) en 20 mL de una

disolución 50% de agua Milli Q: acetona. Se calienta 38 minutos a 160°C. Tras el correspondiente tratamiento del material se obtienen 167.2 mg de Material 65 de color naranja.

<b>Rayos X (Å)</b>	20.15		
	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
<b>Análisis Elemental Experimental</b>	16.14	3.45	3.76
<b>Análisis Elemental Calculado</b>	16.25	3.30	3.23
<b>Fórmula molecular</b>	$(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{O})_{340}(\text{C}_{47}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{Ru})_{13}$		
	<b><math>\gamma</math>-ZrP-butilamina</b>	<b>Complejo</b>	<b>Material</b>
<b>Cantidades</b>	200 mg	137.3 mg	167.2 mg

#### MATERIAL 34.

Según el procedimiento general descrito en la página 284, se suspenden 400 mg (1.25 mmol) de  $\gamma$ -ZrP en 40 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona. Tras la correspondiente adición del complejo de Rutenio **Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>V)<sub>2</sub>** (489 mg, 0.353 mmol) disuelto en 49 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona y del tratamiento del material se obtienen 470 mg de Material 34.

<b>Rayos X (Å)</b>	16.4		
	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
<b>Análisis Elemental Experimental</b>	11.96	2.52	2.01
<b>Análisis Elemental Calculado</b>	11.85	2.60	2.23
<b>Fórmula molecular</b>	$(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{O})_{200}(\text{C}_{62}\text{H}_{64}\text{N}_{10}\text{Ru})_{6.1}$		
	<b>Ru</b>	<b>P</b>	<b>Zr</b>
<b>Análisis Exp. TXRF <math>C_e \cdot \varphi</math></b>	0.01	0.52	0.31
<b>Fórmula molecular TXRF</b>	$\text{Zr}_{100}\text{P}_{144}\text{Ru}_3$		
	<b><math>\gamma</math>-ZrP-butilamina</b>	<b>Complejo</b>	<b>Material</b>
<b>Cantidades</b>	412 mg	489 mg	470 mg



### MATERIAL 35.

Según el procedimiento general descrito en la página 284, se suspenden 400 mg (1.25 mmol) de  $\gamma$ -ZrP en 40 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona. Tras la correspondiente adición del complejo de Rutenio **Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>11</sub>V)** (360 mg, 0.312 mmol) disuelto en 36 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona y del tratamiento del material se obtienen 494 mg de Material 35 de color naranja.

Rayos X (Å)	17		
	%C	%H	%N
Análisis Elemental Experimental	17.02	3.20	1.70
Análisis Elemental Calculado	16.93	3.66	1.75
Fórmula molecular	(ZrPO <sub>4</sub> ) <sub>100</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>100</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>200</sub> (C <sub>54</sub> H <sub>60</sub> N <sub>8</sub> Ru) <sub>6</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>75</sub>		
Cantidades	$\gamma$ -ZrP	Complejo	Material
	400 mg	360 mg	494 mg

### *Materiales con complejos formados por terpiridinas*

### MATERIAL 43.

Según el procedimiento general descrito en la página 284, se suspenden 300 mg (0.939 mmol) de  $\gamma$ -ZrP en 30 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona. Tras la correspondiente adición del complejo de Rutenio **Ru(tpyP)<sub>2</sub>** (30 mg, 0.030 mmol) disuelto en 3 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona y del tratamiento del material se obtienen 305 mg de Material 43 de color rojo.

<b>Rayos X (Å)</b>	14.7		
	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
<b>Análisis Elemental Experimental</b>	3.30	2.03	0.60
<b>Análisis Elemental Calculado</b>	3.29	2.00	0.55
<b>Fórmula molecular</b>	$(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{O})_{200}(\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_6\text{P}_2\text{Ru})_{2.21}$		
	<b><math>\gamma</math>-ZrP</b>	<b>Complejo</b>	<b>Material</b>
<b>Cantidades</b>	300 mg	30 mg	305 mg

#### MATERIAL 44.

Según el procedimiento general descrito en la página 284, se suspenden 300 mg (0.939 mmol) de  $\gamma$ -ZrP en 30 mL de una disolución 20% de agua Milli Q: acetona. Tras la correspondiente adición del complejo de Rutenio **Ru(tpyP)<sub>2</sub>** (66.5 mg, 0.066 mmol) disuelto en 1mL de una disolución 20% de agua Milli Q: acetona y del tratamiento del material se obtienen 325 mg de Material 44 de color rojo.

<b>Rayos X (Å)</b>	14.7		
	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
<b>Análisis Elemental Experimental</b>	3.32	2.09	0.56
<b>Análisis Elemental Calculado</b>	3.32	2.00	0.55
<b>Fórmula molecular</b>	$(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{100}(\text{H}_2\text{O})_{200}(\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_6\text{P}_2\text{Ru})_{2.23}$		
	<b><math>\gamma</math>-ZrP</b>	<b>Complejo</b>	<b>Material</b>
<b>Cantidades</b>	300 mg	66.5 mg	325 mg

#### MATERIAL 78.

Según el procedimiento general descrito en la página 284, se suspenden 400 mg (1.253 mmol) de  $\gamma$ -ZrP en 40 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona. Tras la correspondiente adición del complejo de Rutenio **Ru(tpyP)(NCS)<sub>3</sub>** (244 mg, 0.347 mmol) disuelto en 25mL de una disolución 50%

de agua Milli Q: acetona y del tratamiento del material se obtienen 550 mg de Material 78 de color morado.

Rayos X (Å)	11.38			
	%C	%H	%N	%S
Análisis Elemental Experimental	11.72	2.09	3.07	3.37
Análisis Elemental Calculado	10.68	2.00	3.11	3.53
Fórmula molecular	(ZrPO <sub>4</sub> ) <sub>100</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>100</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>220</sub> (C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub> PRuS <sub>3</sub> ) <sub>16</sub>			
Análisis Exp. TXRF C <sub>e</sub> · ϕ	Ru	P	Zr	
	0.05	0.54	0.25	
Fórmula molecular TXRF	Zr <sub>100</sub> P <sub>215</sub> Ru <sub>21</sub>			
Cantidades	γ-ZrP	Complejo	Material	
	400 mg	244 mg	550 mg	

### *Materiales dopados con otros metales*

#### **El procedimiento general de preparación de materiales dopados**

En un recipiente de teflón o polipropileno se disuelven 21.7 g (67.2 mmol) de  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  en 40 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada y se le añaden 13.8 mL (0.80 mol) de HF 50% y la cantidad correspondiente del elemento dopante. Se prepara una segunda disolución de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (410 g, 3.56 mol) en un litro de agua destilada caliente y se añade sobre la mezcla  $\text{ZrOCl}_2/\text{HF}$ . Se completa el volumen de la disolución hasta 1.8 L con agua destilada y se deja a 100°C durante tres días. Se centrifuga el sólido obtenido y se lava (3x250) mL con agua destilada, manteniendo la suspensión en agitación durante 30 min.

El material resultante de la etapa anterior se suspende en dos litros de HCl 1 N y se mantiene en agitación durante 36 h. Transcurrido ese tiempo, se deja posar el sólido y se decanta la mayor parte del sobrenadante. El producto se separa por centrifugación y se suspende de nuevo en 350 mL de HCl 0.01 N. Se mantiene en agitación 30 min y se centrifuga. Este proceso se repite dos veces más. El material resultante se seca en una estufa durante 24 h a 100°C. El producto se acondiciona en un desecador con una disolución saturada de BaCl<sub>2</sub> durante tres días.

### ***Materiales dopados con Ytrio***

#### **MATERIAL 89: YCl<sub>3</sub> 15%.**

Según el procedimiento general de preparación de materiales dopados con metales descrito en la página XXX, se añaden ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (5.415 g, 16.803 mmol), YCl<sub>3</sub> (746.6 mg, 2.52 mmol), 3.425 mL de HF al 50% en 10mL de agua Milli Q y se mezcla con una disolución de NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (102.5 g, 891 mmol) en 440 mL de agua Milli Q. Tras el correspondiente tratamiento del material se obtienen 4.6825 g de Material 89 de color blanco.

<b>Rayos X (Å)</b>	12.2, 7.69, 3.57		
	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
<b>Análisis Elemental Experimental</b>	0.55	0.55	0.55
<b>Análisis Elemental Calculado</b>	0.00	0.90	0.00
<b>Fórmula molecular</b>	(ZrPO <sub>4</sub> ) <sub>100</sub> (YPO <sub>4</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>170</sub>		
	<b>Y</b>	<b>P</b>	<b>Zr</b>
<b>Análisis Exp. TXRF C<sub>e</sub> · φ</b>	0.01	0.23	0.08
<b>Fórmula molecular TXRF</b>	Zr <sub>100</sub> P <sub>286</sub> Y <sub>16</sub>		
<b>Cantidad de material</b>	4.6825 g		

### MATERIAL 95: YCl<sub>3</sub> 50%.

Según el procedimiento general de preparación de materiales dopados con metales descrito en la página XXX, se añaden ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (4.332 g, 13.44 mmol), YCl<sub>3</sub> (2.039 g, 6.7215 mmol), 2.762 mL de HF al 50% en 8 mL de agua Milli Q y se mezcla con una disolución de NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (82 g, 712.8 mmol) en 352 mL de agua Milli Q. Tras el correspondiente tratamiento del material se obtienen 4.8213 g de Material 95 de color blanco.

Rayos X (Å)	12.26, 5.84, 3.31		
	%C	%H	%N
Análisis Elemental Experimental	0.03	1.67	0.12
Análisis Elemental Calculado	0.00	1.67	0.00
Fórmula molecular	(ZrPO <sub>4</sub> ) <sub>100</sub> (YPO <sub>4</sub> ) <sub>56</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>180</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>240</sub>		
	Y	P	Zr
Análisis Exp. TXRF C <sub>e</sub> · ϕ	0.07	0.43	0.13
Fórmula molecular TXRF	Zr <sub>100</sub> P <sub>336</sub> Y <sub>56</sub>		
Cantidad de material	4.8213 g		

### MATERIAL 102: YCl<sub>3</sub> 10%.

Según el procedimiento general de preparación de materiales dopados con metales descrito en la página XXX, se añaden ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (5.415 g, 16.81 mmol), YCl<sub>3</sub> (509.8 mg, 1.68 mmol), 3.425 mL de HF al 50% en 10 mL de agua Milli Q y se mezcla con una disolución de NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (102.5 g, 891 mmol) en 440 mL de agua Milli Q. Tras el correspondiente tratamiento del material se obtienen 4.6925 g de Material 102 de color blanco.

Rayos X (Å)	12.17		
	%C	%H	%N
Análisis Elemental Experimental	0.04	1.95	0.24
Análisis Elemental Calculado	0.00	1.96	0.00

<b>Fórmula molecular</b>	$(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{YPO}_4)_{14}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{155}(\text{H}_2\text{O})_{240}$		
<b>Análisis Exp. TXRF <math>C_e \cdot \varphi</math></b>	<b>Y</b>	<b>P</b>	<b>Zr</b>
	0.04	0.80	0.34
<b>Fórmula molecular TXRF</b>	$\text{Zr}_{100}\text{P}_{269}\text{Y}_{14}$		
<b>Cantidad de material</b>	4.8213 g		

### MATERIAL 103: $\text{YCl}_3$ 5%.

Según el procedimiento general de preparación de materiales dopados con metales descrito en la página XXX, se añaden  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (5.415 g, 16.81 mmol),  $\text{YCl}_3$  (254.9 mg, 0.84 mmol), 3.425 mL de HF al 50% en 10 mL de agua Milli Q y se mezcla con una disolución de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (102.5 g, 891 mmol) en 440 mL de agua Milli Q. Tras el correspondiente tratamiento del material se obtienen 4.4514 g de Material 103 de color blanco.

<b>Rayos X (<math>\text{\AA}</math>)</b>	12.20		
	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
<b>Análisis Elemental Experimental</b>	0.08	1.96	0.17
<b>Análisis Elemental Calculado</b>	0.00	1.95	0.00
<b>Fórmula molecular</b>	$(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{YPO}_4)_9(\text{H}_2\text{PO}_4)_{159}(\text{H}_2\text{O})_{225}$		
<b>Análisis Exp. TXRF <math>C_e \cdot \varphi</math></b>	<b>Y</b>	<b>P</b>	<b>Zr</b>
	0.02	0.72	0.27
<b>Fórmula molecular TXRF</b>	$\text{Zr}_{100}\text{P}_{268}\text{Y}_9$		
<b>Cantidad de material</b>	4.4514 g		

### *Materiales dopados con Niobio*

### MATERIAL 90: $\text{NbCl}_5$ 15%.

Según el procedimiento general de preparación de materiales dopados con metales descrito en la página XXX, se añaden  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (5.415 g, 16.81 mmol),  $\text{NbCl}_5$

(681 mg, 2.52 mmol), 3.452 mL de HF al 50% en 10 mL de agua Milli Q y se mezcla con una disolución de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (102.5 g, 891 mmol) en 440 mL de agua Milli Q. Tras el correspondiente tratamiento del material se obtienen 4.8866 g de Material 90 de color blanco.

<b>Rayos X (<math>\text{\AA}</math>)</b>	11.54, 5.84, 3.31		
	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
<b>Análisis Elemental Experimental</b>	0.06	1.87	0.29
<b>Análisis Elemental Calculado</b>	0.00	1.87	0.00
<b>Fórmula molecular</b>	$(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{NbPO}_4)_7(\text{H}_2\text{PO}_4)_{157}(\text{H}_2\text{O})_{204}$		
	<b>Nb</b>	<b>P</b>	<b>Zr</b>
<b>Análisis Exp. TXRF <math>C_e \cdot \varphi</math></b>	0.01	0.38	0.14
<b>Fórmula molecular TXRF</b>	$\text{Zr}_{100}\text{P}_{264}\text{Nb}_7$		
<b>Cantidad de material</b>	4.8866 g		

#### MATERIAL 94: $\text{NbCl}_5$ 50%.

Según el procedimiento general de preparación de materiales dopados con metales descrito en la página XXX, se añaden  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (4.332 g, 13.44 mmol),  $\text{NbCl}_5$  (1.8159 mg, 6.721 mmol), 2.762 mL de HF al 50% en 8 mL de agua Milli Q y se mezcla con una disolución de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (82 g, 712.8 mmol) en 352 mL de agua Milli Q. Tras el correspondiente tratamiento del material se obtienen 4.1984 g de Material 94 de color blanco.

<b>Rayos X (<math>\text{\AA}</math>)</b>	12.20, 5.81, 3.29		
	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
<b>Análisis Elemental Experimental</b>	0.03	1.87	0.12
<b>Análisis Elemental Calculado</b>	0.00	1.87	0.00
<b>Fórmula molecular</b>	$(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{NbPO}_4)_{27}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{136}(\text{H}_2\text{O})_{247}$		
	<b>Nb</b>	<b>P</b>	<b>Zr</b>
<b>Análisis Exp. TXRF <math>C_e \cdot \varphi</math></b>	0.09	0.86	0.33
<b>Fórmula molecular TXRF</b>	$\text{Zr}_{100}\text{P}_{263}\text{Nb}_{27}$		
<b>Cantidad de material</b>	4.1984 g		

### MATERIAL 98: NbCl<sub>5</sub> 10%.

Según el procedimiento general de preparación de materiales dopados con metales descrito en la página XXX, se añaden ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (5.415 g, 16.81 mmol), NbCl<sub>5</sub> (453.8 mg, 1.68 mmol), 3.425 mL de HF al 50% en 10 mL de agua Milli Q y se mezcla con una disolución de NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (102.5 g, 891 mmol) en 440 mL de agua Milli Q. Tras el correspondiente tratamiento del material se obtienen 4.5646 g de Material 98 de color blanco.

Rayos X (Å)	12.14		
	%C	%H	%N
Análisis Elemental Experimental	0.03	1.96	0.09
Análisis Elemental Calculado	0.00	1.95	0.00
Fórmula molecular	(ZrPO <sub>4</sub> ) <sub>96</sub> (NbPO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>151</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>210</sub>		
	Nb	P	Zr
Análisis Exp. TXRF C <sub>e</sub> · ϕ	0.01	0.79	0.32
Fórmula molecular TXRF	Zr <sub>96</sub> P <sub>251</sub> Nb <sub>4</sub>		
Cantidad de material	4.5646 g		

### MATERIAL 99: NbCl<sub>5</sub> 5%.

Según el procedimiento general de preparación de materiales dopados con metales descrito en la página XXX, se añaden ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (5.415 g, 16.81 mmol), NbCl<sub>5</sub> (226.9 mg, 0.84 mmol), 3.425 mL de HF al 50% en 10 mL de agua Milli Q y se mezcla con una disolución de NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (102.5 g, 891 mmol) en 440 mL de agua Milli Q. Tras el correspondiente tratamiento del material se obtienen 4.3446 g de Material 99 de color blanco.

Rayos X (Å)	12.23		
	%C	%H	%N
Análisis Elemental Experimental	0.08	1.99	0.03
Análisis Elemental Calculado	0.00	1.99	0.00

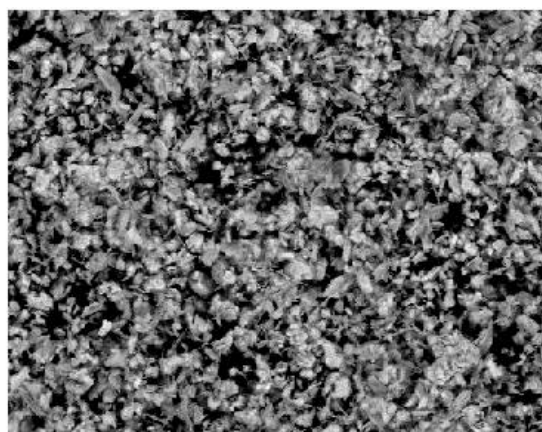


<b>Fórmula molecular</b>	$(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{NbPO}_4)_{0.3}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{155.7}(\text{H}_2\text{O})_{216}$		
<b>Análisis Exp. TXRF <math>C_e \cdot \varphi</math></b>	<b>Nb</b>	<b>P</b>	<b>Zr</b>
	0.001	0.86	0.34
<b>Fórmula molecular TXRF</b>	$\text{Zr}_{100}\text{P}_{256}\text{Nb}_{0.3}$		
<b>Cantidad de material</b>	4.3446 g		

#### MATERIAL 114.

En un tubo de teflón del autoclave se suspende el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (1.786 g, 6.721 mmol) en 14 mL de HF al 50%. Se calienta a 100° 12 h. Posteriormente y siguiendo el procedimiento general de preparación de materiales dopados con metales descrito en la página 301, se añade en la botella de teflón, con una disolución de  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (21.66 g, 67.21 mmol) en 40 mL de agua Milli Q y otra de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (410 g, 3.56 mol) en 1760 mL de agua Milli Q. Tras el correspondiente tratamiento del material se obtienen 11.8006 g de Material 114 de color blanco.

<b>Rayos X (Å)</b>	12.17		
	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
<b>Análisis Elemental Experimental</b>	0.03	1.93	0.05
<b>Análisis Elemental Calculado</b>	0.00	1.94	0.00
<b>Fórmula molecular</b>	$(\text{ZrPO}_4)_{88}(\text{NbOPO}_4)_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_{108}(\text{H}_2\text{O})_{190}$		
<b>Análisis Exp. TXRF <math>C_e \cdot \varphi</math></b>	<b>Nb</b>	<b>P</b>	<b>Zr</b>
	0.01	0.74	0.32
<b>Fórmula molecular TXRF</b>	$\text{Zr}_{88}\text{P}_{200}\text{Nb}_4$		
<b>Cantidad de material</b>	11.8006 g		



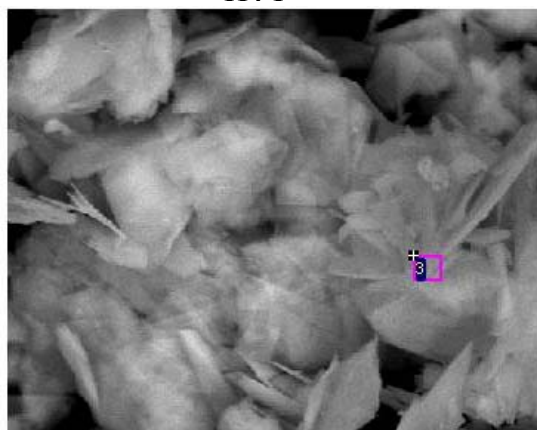
200µm Electron Image 1

114-1



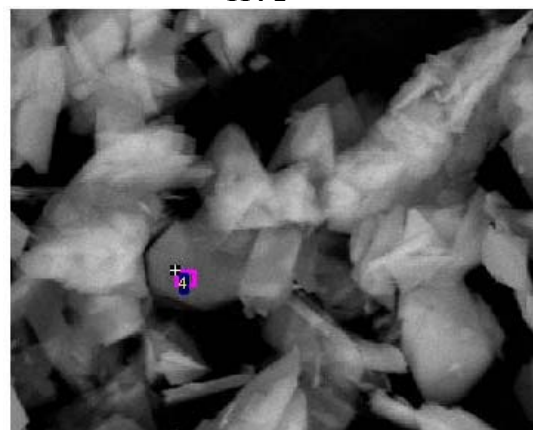
20µm Electron Image 1

114-2



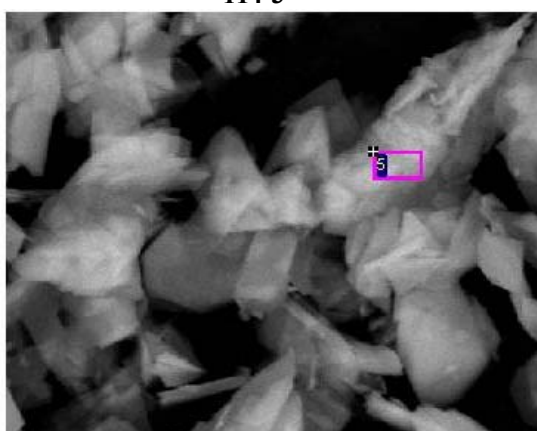
20µm Electron Image 1

114-3



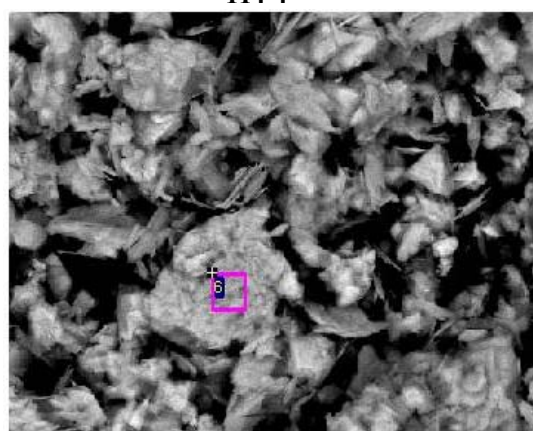
20µm Electron Image 1

114-4



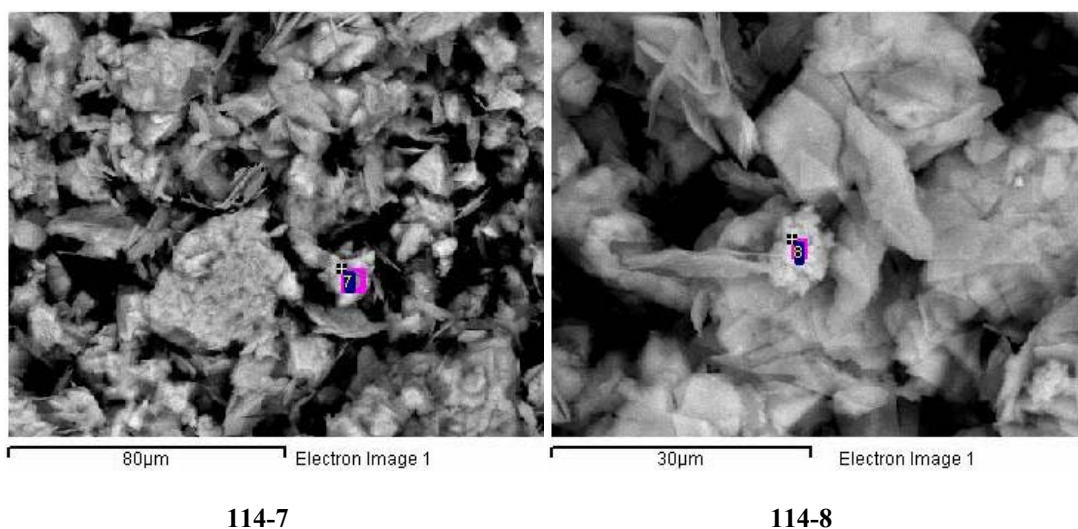
20µm Electron Image 1

114-5



80µm Electron Image 1

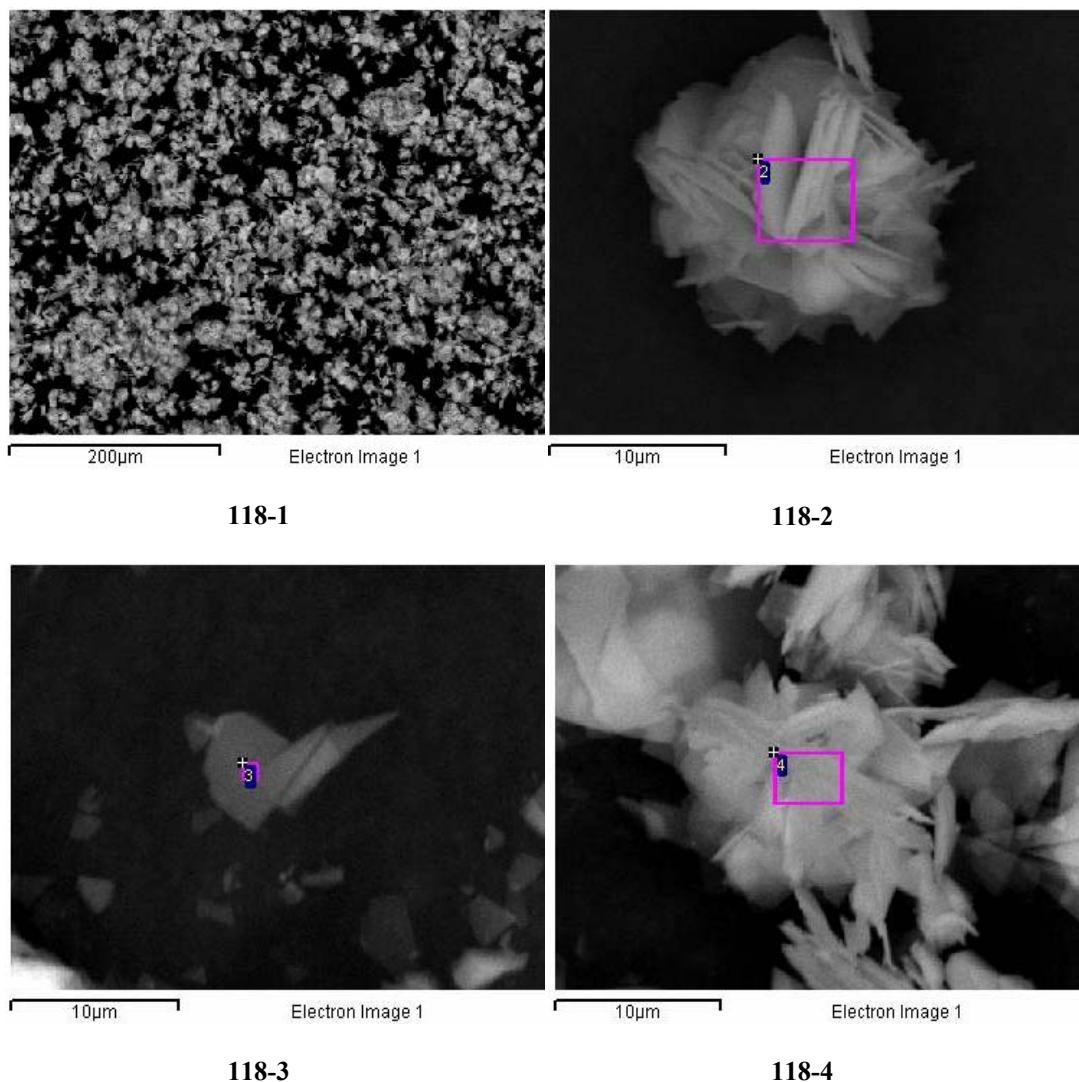
114-6



### MATERIAL 118.

En un tubo de teflón del autoclave se suspende el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (3.57356 g, 13.442 mmol) en 14 mL de HF al 50%. Se calienta a  $100^\circ$  12 h. Posteriormente y siguiendo el procedimiento general de preparación de materiales dopados con metales descrito en la página 301, se añade en la botella de teflón, con una disolución de  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (21.66 g, 67.21 mmol) en 40 mL de agua Milli Q y otra de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (410 g, 3.56 mol) en 1760 mL de agua Milli Q. Tras el correspondiente tratamiento del material se obtienen 12.2410 g de Material 118 de color blanco.

Rayos X ( $\text{\AA}$ )	12.26		
	%C	%H	%N
Análisis Elemental Experimental	0.05	1.84	0.08
Análisis Elemental Calculado	0.00	1.84	0.00
Fórmula molecular	$(\text{ZrPO}_4)_{78}(\text{NbOPO}_4)_6(\text{H}_2\text{PO}_4)_{116}(\text{H}_2\text{O})_{155}$		
	Nb	P	Zr
Análisis Exp. TXRF $C_e \cdot \varphi$	0.02	0.53	0.21
Fórmula molecular TXRF	$\text{Zr}_{78}\text{P}_{200}\text{Nb}_6$		
Cantidad de material	12.2410 g		

**MATERIAL 119.**

En un tubo de teflón del autoclave se suspende el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (0.447 g, 1.6803 mmol) en 7 mL de HF al 50%. Se calienta a 100°C 12 h. Posteriormente y siguiendo el procedimiento general de preparación de materiales dopados con metales descrito en la página 301, se añade en la botella de teflón, con una disolución de  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (10.83 g, 33.605 mmol) en 20 mL de agua Milli Q y otra de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (205 g, 1.78 mol) en 880 mL de agua Milli Q. Tras el correspondiente tratamiento del material se obtienen 5.4785 g de Material 119 de color blanco.

<b>Rayos X (Å)</b>	12.23		
	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
<b>Análisis Elemental Experimental</b>	0.03	1.98	0.03
<b>Análisis Elemental Calculado</b>			
<b>Fórmula molecular</b>	$(\text{ZrPO}_4)_{81}(\text{NbPO}_4)_{11}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{118}(\text{H}_2\text{O})_{175}$		
	<b>Nb</b>	<b>P</b>	<b>Zr</b>
<b>Análisis Exp. TXRF <math>C_e \cdot \varphi</math></b>	0.004	0.947	0.380
<b>Fórmula molecular TXRF</b>	$\text{Zr}_{81}\text{P}_{200}\text{Nb}_1$		
<b>Cantidad de material</b>	5.4785 g		

# **MATERIAL 120.**

En un tubo de teflón del autoclave se suspende el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (5.359 g, 20.163 mmol) en 10 mL de HF al 50%. Se calienta a 100°C 12 h. Posteriormente y siguiendo el procedimiento general de preparación de materiales descrito en la página 301, se añade en la botella de teflón, con una disolución de  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (10.83 g, 33.605 mmol) en 20 mL de agua Milli Q y otra de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (205 g, 1.78 mol) en 880 mL de agua Milli Q. Tras el correspondiente tratamiento del material se obtienen 7.5368 g de Material 120 de color blanco.

<b>Rayos X (Å)</b>	11.62, 7.17, 3.24.		
	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
<b>Análisis Elemental Experimental</b>	0.01	1.88	0.51
<b>Análisis Elemental Calculado</b>	0.00	1.88	0.00
<b>Fórmula molecular</b>	$(\text{ZrPO}_4)_{49}(\text{NbPO}_4)_{112}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{39}(\text{H}_2\text{O})_{334}$		
	<b>Nb</b>	<b>P</b>	<b>Zr</b>
<b>Análisis Exp. TXRF <math>C_e \cdot \varphi</math></b>	0.25	0.45	0.11
<b>Fórmula molecular TXRF</b>	$\text{Zr}_{49}\text{P}_{200}\text{Nb}_{112}$		
<b>Cantidad de material</b>	7.5368 g		

## **Materiales compuestos.**

### MATERIAL 97: Material 89 + diada.

Según el procedimiento general descrito en la página 284, se suspenden 200 mg del Material 89 en 20 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona. Tras la correspondiente adición del complejo de Rutenio **Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>V)** (200 mg, 0.190 mmol) disuelto en 20 mL de agua Milli Q y tratamiento del material se obtienen 200 mg de Material 97.

Rayos X (Å)	7.56		
	%C	%H	%N
Análisis Elemental Experimental	3.96	1.78	0.78
Análisis Elemental Calculado	3.93	1.78	0.78
Fórmula molecular	(ZrPO <sub>4</sub> ) <sub>100</sub> (YPO <sub>4</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>170</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>1440</sub> (C <sub>47</sub> H <sub>46</sub> N <sub>8</sub> Ru) <sub>3</sub>		
Cantidades	Material 89	Complejo Ru	Material
	200 mg	200 mg	200 mg

### MATERIAL 105: Material 95 + diada.

Según el procedimiento general descrito en la página 284, se suspenden 200 mg del Material 95 en 20 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona. Tras la correspondiente adición del complejo de Rutenio **Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>V)** (167 mg, 0.158 mmol) disuelto en 16.7 mL de agua Milli Q y tratamiento del material se obtienen 232 mg de Material 105 de color naranja.

Rayos X (Å)	17.6		
	%C	%H	%N
Análisis Elemental Experimental	7.11	2.00	1.42
Análisis Elemental	7.13	2.02	1.42

**Calculado**

**Fórmula molecular**  $(\text{ZrPO}_4)_{100}(\text{YPO}_4)_{56}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{180}(\text{H}_2\text{O})_{220}(\text{C}_{47}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{Ru})_{7.1}$

	<b>Material 95</b>	<b>Complejo Ru</b>	<b>Material</b>
<b>Cantidades</b>	200 mg	160 mg	232 mg

**MATERIAL 121: Material 114 + diada.**

Según el procedimiento general descrito en la página 284, se suspenden 200 mg del Material 114 en 20 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona. Tras la correspondiente adición del complejo de Rutenio **Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>V)** (167 mg, 0.158 mmol) disuelto en 16.7 mL de agua Milli Q y tratamiento del material se obtienen xx mg de Material 121.

<b>Rayos X (Å)</b>	16.54		
	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
<b>Análisis Elemental Experimental</b>	12.09	2.28	2.07
<b>Análisis Elemental Calculado</b>	12.06	2.54	2.39
<b>Fórmula molecular</b>	$(\text{ZrPO}_4)_{88}(\text{NbOPO}_4)_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_{108}(\text{H}_2\text{O})_{190}(\text{C}_{47}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{Ru})_8$		
	<b>Material 114</b>	<b>Complejo Ru</b>	<b>Material</b>
<b>Cantidades</b>	200 mg	167 mg	226 mg

**MATERIAL 122: Material 118 + diada.**

Según el procedimiento general descrito en la página 284, se suspenden 200 mg del Material 118 en 20 mL de una disolución 50% de agua Milli Q: acetona. Tras la correspondiente adición del complejo de Rutenio **Ru(bpy)<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>V)** (167 mg, 0.158 mmol) disuelto en 16.7 mL de agua Milli Q y tratamiento del material se obtienen xx mg de Material 122.

<b>Rayos X (Å)</b>	16.59		
	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
<b>Análisis Elemental Experimental</b>	12.00	2.32	2.06
<b>Análisis Elemental Calculado</b>	19.95	2.35	2.37
<b>Fórmula molecular</b>	$(\text{ZrPO}_4)_{78}(\text{NbOPO}_4)_6(\text{H}_2\text{PO}_4)_{116}(\text{H}_2\text{O})_{125} (\text{C}_{47}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{Ru})_{7.5}$		
<b>Cantidades</b>	<b>Material 118</b>	<b>Complejo Ru</b>	<b>Material</b>
	200 mg	167 mg	226 mg



## Montajes de los dispositivos

### *Preparación de las pastas.*

El primer paso en la preparación de las células es la elaboración de la pasta de cada material. Para ello se suspenden 200mg de material en 3mL de una mezcla al 33% de terpineol en acetona y se agita durante 24h en un tubo sellado y 48h con el tubo abierto. Se sónica durante tres h para que acabe de eliminarse la acetona.

### *Preparación de los electrodos y contraelectrodos.*

Los electrodos transparentes conductores (FTO, óxido de estaño dopado con flúor) se enjuagan con etanol para quitar los restos de rotulador; se lavan con una disolución al 1% de jabón alcalino (alconox) en agua milli Q. Se sonicen 15 minutos (si se supera este tiempo se puede destruir la capa de estaño). Se enjuagan con agua y se sonicen 15 minutos en agua. Se enjuaga con etanol y se sonicen 15 minutos en etanol. Luego se secan con aire para no dejar sombras.

Finalmente se meten en la mufla para quitar la parte orgánica. El proceso de secado consiste en 30 minutos hasta alcanzar los 450°C y luego 15 minutos a 450°C. Se saca de la estufa y se tapa con papel de aluminio.

Una vez fríos se deposita la capa TiOx mediante spin coating y se calienta a 450°C durante 30 minutos con una rampa de 15 y se mantiene 30 minutos a esa temperatura.

El TiOx es una disolución de  $\text{Ti}(\text{iPr})_4$  en acetilacetona y etanol y su función es mejorar ligeramente la eficiencia. Se llama HBL hole blocking layer. Facilita la extracción de electrones y bloquea los huecos.

Los contraelectrodos tienen el mismo tamaño que los electrodos. Se les hace un agujero por donde se introducirá posteriormente el electrolito. El agujero

se hace con el taladro y con cuidado de no astillar la parte conductora para que no disminuya la conductividad. Para evitar esto se taladra hasta la mitad del FTO y luego se taladra del otro lado.

Se lavan de la misma forma que los electrodos de trabajo y una vez secos se meten en la mufla para quitar los restos orgánicos que hayan podido quitar. Se mantiene 30 minutos hasta alcanzar los 450°C y luego 15 minutos a 450°C. Se saca de la estufa y se tapa con papel de aluminio.

Una vez secos y fríos se deposita una capa de Hexacloroplatinato en isopropanol y se mete en la estufa a 390°C durante 20 minutos.

Después de preparar y acondicionar los electrodos se deposita la pasta del material sobre el electrodo de trabajo. La deposición de la pasta sobre el FTO se lleva a cabo mediante la técnica del doctor blade. El grosor promedio de la película seca después de eliminar el disolvente y los aditivos orgánicos se encontraba en torno a los 6 micrometros. Fue medido con un Perfilómetro óptico Ambios Xi-100

### ***Preparación del electrolito***

Es una disolución de 0,6M de BMII, 0,03M de I<sub>2</sub>, 0,1M de LiI y 0,5M de 4-terbutilpiridina en una mezcla de acetonitrilo/valeronitrilo 85:15 en volumen.

### ***Preparación de las células***

Se deposita una capa micrométrica del material sobre un electrodo transparente conductor (FTO, Oxido de estaño dopado con flúor) utilizando la técnica de doctor Blade. La superficie del electrodo FTO donde se deposita el material está definida entre dos capas paralelas de celo. El área final obtenida es de 1×1 cm<sup>2</sup>. El material se seca a 120°C durante 20 minutos para eliminar el terpineol de la pasta.

Se deposita sobre el electrodo de trabajo que ya contiene la pasta del material un cuadrado de un polímero adhesivo de doble cara (Surllyn, DuPont) que se sella con la cara conductora del contraelectrodo mediante la aplicación de calor a 100°C-110°C y luego se deja enfriar. El siguiente paso es la introducción del electrolito por el agujero con ayuda de vacío. Luego se tapa el agujero del contraelectrodo por el que se ha introducido el electrolito con el cuadrado del Surllyn que sobró anteriormente y un cubre y se presiona con un soldador caliente.

Finalmente se deja reposar la celda para que el electrolito la empape bien y se pintan los electrodos con pintura de plata para mejorar la corriente.

## **MEDIDAS FOTOVOLTAICAS.**

Para determinar las curvas J-V se conectaron las células a un medidor Keithley 2601 o Keithley 2401 utilizando abrazaderas metálicas bañadas en oro. El escaneo del voltaje se controló con un software “ReRa Tracer”. Los datos se transferían automáticamente al ordenador que controlaba el experimento y al mismo tiempo almacenaba los datos del sistema. El simulador solar (Sun 2000, ABET Technologies) estaba adaptado a un filtro AM 1.5G y la potencia nominal para las medidas fue de 100mW/cm<sup>2</sup>.

Estos mismos dispositivos se utilizaron para medir los espectros de fotocorriente. La muestra se excitaba con una lámpara de Xenon de 150Wn a través de un monocromoador Czerny–Turner. La corriente de salida en cortocircuito se media con un potencióstato (AMEL), que transfería los datos a través de un convertidor A/D al ordenador que controlaba el monocromador. Las curvas de IPCE se calcularon utilizando un fotodiodo calibrado Newport (818-UV-L).

## FOTOVOLTAJES DE TRANSITORIOS.

Como fuente de excitación para las medidas de los transientes o transitorios se utilizó un laser pulsado Nd:YAG (Quanta-ray, Spectra-Physics, 532 nm, anchura de pulso 8 ns)

El laser irradiaba la célula desde el lado del material y las medidas se recogieron conectando un osciloscopio (Tektronix, TDS 640A) directamente a la célula que digitalizaba la respuesta y transfería los datos al ordenador que controlaba las medidas y los almacenaba.

## CARACTERIZACIÓN DE $\gamma$ -ZrP COMO SEMICONDUCTOR.

Para proporcionar la evidencia que respalda las propiedades semiconductoras de la fase  $\gamma$ -ZrP se realizaron tres tipos de medidas, la voltamperometría cíclica, las medidas de fotocorriente y la caracterización Mott-Schottky. Para ello se depositó una película delgada del material mediante la técnica de doctor blade sobre el FTO y se sumergió en una disolución de  $\text{LiClO}_4$  0.1M en acetonitrilo. La disolución se purgó con nitrógeno durante 30 minutos. El electrodo se conectó a un potenciostato AMEL 7050 que permitía hacer un barrido de voltaje mientras medía la corriente.

La voltametría cíclica se llevó a cabo con una velocidad de 20 mV/s utilizando una configuración de tres electrodos estándar con un alambre de platino como contraelectrodo y Ag / AgCl sat KCl. como electrodo de referencia.

Las medidas de Mott-Schottky se llevaron a cabo depositando una película delgada del material mediante la técnica de doctor sobre el FTO y se sumergió en una disolución de  $\text{LiClO}_4$  0.1M en acetonitrilo. Las medidas de capacitancia se llevaron a cabo 10kHz dentro del rango de potencial de +1.5 a -1.2 (frente al

electrodo de A/AgCl como referencia) utilizando un analizador de frecuencias (AMEL, model 7200) conectado a un potencióstato (AMEL 7050).

### **MEDIDAS DE FOTÓLISIS DEL AGUA.**

Los análisis de fotólisis del agua para los materiales preparados se llevan a cabo sonicando una suspensión del fotocatalizador (25 mL, 2 g/L) en una disolución al 50% de metanol y agua durante 10 minutos en un reactor cerrado con una ventana de irradiación de 12.56 cm<sup>2</sup> provisto de unos controladores de temperatura y presión. La suspensión se purga con un flujo de argón de 2 psi durante 15 minutos previo a la irradiación para evitar errores en la detección del O<sub>2</sub>. La fotorreacción se lleva a cabo utilizando un simulador solar (Thermo Oriel 1000 W) con una fuente de irradiación de 100 cm<sup>2</sup>. La luz del simulador solar se filtra a través de un filtro AM 1.5 que contiene aproximadamente un 5% de radiación UV. La cantidad de hidrógeno generada en la cabeza del reactor se analiza inyectando 0.1 mL en una columna cromatográfica de 5Å.